

Koordinationspolymere auf der Basis von Terpyridin und Dipyridyltriazin: Synthese und Anwendung

Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades der

Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von

Matthias Geist

aus Hof/Saale

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am

Gutachter der schriftlichen Arbeit

1. Gutachter:

2. Gutachter:

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums

1. Prüfer:

2. Prüfer:

3. Prüfer:

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums

Doktorurkunde ausgehändigt am

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

M. Geist, K. Boussois, A. Smith, C. S. Peyratout, D. G. Kurth, Nanocomposites Derived from Montmorillonite and Metallosupramolecular Polyelectrolytes: Modular Compounds for Electrorheological Fluids, *Langmuir* **2013**, 29, 1743-1747.

M. Geist, D. Chartrand, M. Cibian, F. Zieschang, G. S. Hanan and D. G. Kurth, A facile route to new bis-pyridyl-1,3,5-triazine ligands with fluorescing properties, *Eur. J. Org. Chem.*, *submitted*.

M. Geist, C. S. Peyratout and D. G. Kurth, Electrorheological fluids based on clay/metallo-supramolecular polyelectrolyte nanocomposites, *in preparation*.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Dirk G. Kurth für die Möglichkeit meine Promotion in seinem Arbeitskreis anzufertigen und seine stets offene Tür für Fragen und Diskussionen.

A special thanks to Prof. Dr. Garry Hanan for receiving me in his group in Montreal. Thanks a lot for teaching me the triazine chemistry and for the great time in Canada.

Vielen Dank an Frau Midtbö für ihre Hilfe in den letzten fünf Jahre, an Frau Stefanie Maas für die Unterstützung bei den DPT-Synthesen und ihr stets waches Auge im Labor, an Frau Stockmann für ihre Hilfe bei Sicherheitsfragen und an Dr. Guntram Schwarz für seine Ratschläge und Tipps während der gesamten Promotion. Großer Dank gebührt Dr. Torsten Staab für seine Hilfe beim Präparieren der Objekträger und seinen Versuch, mir die mathematischen Hintergründe der Ausgleichsrechnung zu erklären.

Allen aktuellen und ehemaligen Kollegen am LCTM, insbesondere Basti, Iris, Janina, Tobi, Holger, Robert, Niklas, Bernd, Theresa, Julian und Stefan für die schöne Zeit am Röntgenring. Ob Uschi, Schelmenkeller, die diversen Feiern oder der legendäre Abend im Tanzcafé Ludwig; Lustig war es wirklich immer, auch wenn ich immer schon so „früh“ gegangen bin.

A special thanks to the Hanan Group: Daniel for the TD-DFT calculations, the E-Chemistry and the board game sessions, Mihaela for the X-ray crystallography and Baptiste for the mass-spectrometry. Also thanks to Amlan, Elodie, Brodie, Victor and Nick.

Ein besonderer Dank gilt Frau Dr. Gauzy-Krüger bei der BayFor und dem Deutsch-Französischem Hochschulzentrum für die Förderung der Kooperation mit der Université de Montréal.

Dank auch an die Mitarbeiter des Fraunhofer ISC: Prof. Dr. Gerhard Sextl für die Verlängerung meines Vertrages und die lehrreichen Exkursionen, Dr. Raman Rabindranath für die Idee mit Nanofil 116, Peter Löschke für die Durchführung der dielektrischen Spektroskopie, Dr. Somchith Nique für das Messen der NMRs, Dr. Werner Hopp für die ICP-OES, Richard Olsowski für die letzten TG-DTA Messungen und Sabine Rupp für die Messung des Zetapotentials.

Daniel Manka am KIT in Karlsruhe für die Leitfähigkeitsmessungen der Nanokomposite, die es dann leider doch nicht in diese Arbeit geschafft haben.

An der Fakultät für Chemie und Pharmazie: Dr. Rüdiger Bertermann für Festkörper-NMR, Dr. Matthias Grüne für die DOSY-Messungen, Dr. Büchner und Fritz Dadrich für die ESI-MS-Messungen, Liselotte Michels und Sabine Timmroth für die Elementaranalysen, Steffen Heyer für Messungen des Zetapotentials, Prof. Dr. Christoph Lambert und Fabian Zieschang für die Lebensdauermessungen der Fluoreszenz, dem AK Tacke für das „Ausborgen“ des trockenen Toluols.

Dank auch an Dr. Claire Peyratout von der École Nationale Supérieure de Céramique Industrielle in Limoges für ihre Hilfe bei dem gemeinsamen ERF-Projekt und den Erasmusstudenten.

Meinen Praktikanten Christopher, Kevin, Franziska, Laetitia, Youness, Marianne und Steffie, die meine Ideen ausbaden mussten.

Meinen Eltern gilt besonderer Dank für ihre Unterstützung während meines gesamten Studiums und der Promotion.

Abkürzungen

ΔE_A	Aktivierungsenergie
ε'	Realteil der Permittivität
ε''	Imaginärteil der Permittivität
γ	Deformation
τ	Fluoreszenzlebensdauer
Φ	Fluoreszenzquantenausbeute
ω	Kreisfrequenz
ACQ	Aggregate Caused Quenching
a.u.	arbitrary units
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer
DCM	Dichlormethan
DMF	Dimethylformamid
DPT	2,4-Di-2'-pyridyl -1,3,5-triazin
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DTA	Differential Thermoanalyse
E	elektrisches Feld
ER	elektorrheologisch
ERF	Elektorrheologische Flüssigkeit
ESI-MS	Elektronenspray-Ionisation Massenspektrometrie
Fe-MEPE	Metallo-supramolekularer Polyelektrolyt mit Fe(II)
Fe-MEPE-MMT	Montmorillonit mit interkaliertem Fe-MEPE
GER	Giant Electrorheological Effect
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Coherence
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
Hz	Hertz
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry
I	Strom
J	Stromdichte
FT-IR	Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer
G'	Speichermodul

G''	Verlustmodul
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MC	Ligandenfeld-Übergang (metal-centered transition)
MEPE	Metallo-supramolekularer Polyelektrolyt
MLCT	Metal-Ligand Charge-Transfer Übergang
MM2	Name einer Kraftfeldmethode in der theoretischen Chemie
MMT	Montmorillonit
MOF	Metal-organic framework
Na-MMT	Montmorillonit mit Na ⁺ in den Zwischenschichten
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
Ni-MEPE	Metallo-supramolekularer Polyelektrolyt mit Ni(II)
Ni-MEPE-MMT	Montmorillonit mit interkaliertem Ni-MEPE
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
OTf	Trifluormethansulfat
ppm	parts per million
PXRD	Powder X-ray Diffraction
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TG	Thermogravimetrie
TRZ	1,3,5-Triazin
TPY	2,2';6',2''-Terpyridin
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RT	Raumtemperatur
U	Spannung
UV-Vis	Ultravioletter und sichtbarer Bereich
wt %	Gewichtsprozent

Anmerkung:.

- Die Konformation der Pyridinringe in unkomplexierten Terpyridin wird entgegen der wirklich vorliegenden *trans/trans*-Konformation immer als *cis/cis*-Konformation dargestellt. Dies soll die Eigenschaft der Terpyridine als Komplexbilder besser herausstellen.

Inhaltsverzeichnis

I.	Einleitung	1
	1. Übersicht Koordinationspolymere	2
	2. Koordinationspolymere mit Terpyridin.....	5
II.	Ziel der Arbeit.....	16
III.	DPT-Liganden in Koordinationspolymeren	18
	1. Ergebnisse und Diskussion	18
	<i>Synthese und Charakterisierung von DPT-OH</i>	20
	<i>Synthese und Charakterisierung von DPT-Cl</i>	26
	<i>Synthese und Charakterisierung verschiedener DPT-Systeme</i>	28
	<i>MEPE mit DPT-Liganden</i>	38
	2. Zusammenfassung DPT	41
	3. Summary DPT	42
	4. Experimentaltteil DPT	43
	<i>Allgemeine Arbeits- und Messtechniken</i>	43
	<i>Synthese und Charakterisierung</i>	45
IV.	Die Anwendung von MEPE in ERFs.....	64
	1. Die Grundlagen elektrorheologischer Flüssigkeiten	64
	<i>Aufbau</i>	65
	<i>Mechanismus</i>	67
	2. MEPE in elektrorheologischen Flüssigkeiten	72
	3. Die Darstellung von MEPE-Nanokompositen	77
	<i>Grundlagen Montmorillonit und Nanokomposite</i>	77
	<i>Darstellung von Ni-MEPE-MMT</i>	80
	<i>Darstellung von Fe-MEPE-MMT</i>	94

	<i>Vergleich der Nanokomposite</i>	98
4.	Elektorrheologische Untersuchungen	101
	<i>MEPE-MMT in ERFs</i>	102
	<i>Polarisierungsverhalten von MEPE-MMT</i>	110
	<i>Untersuchungen der Stromdichte</i>	115
5.	Zusammenfassung ERF	117
6.	Summary ERF	119
7.	Experimentalteil	120
	<i>Allgemeine Arbeits- und Messtechniken</i>	120
	<i>Darstellung der Nanokomposite</i>	124
V.	Literaturverzeichnis	130

Es wird! die Masse regt sich klarer!
Die Überzeugung wahrer, wahrer:
Was man an der Natur Geheimnisvolles pries,
Das wagen wir verständig zu probieren,
Und was sie sonst organisieren ließ,
Das lassen wir kristallisieren.
J. W. von Goethe, Faust II, 2. Akt, Laboratorium

Einleitung

Ein zentrales Konzept in der Chemie ist die Beschreibung von chemischen Bindungen. Konzepte wie die kovalente Bindung oder die Ionenbindung machten die gezielte Darstellung und exakte Analyse von chemischen Verbindungen erst möglich. Jedoch können nicht alle molekularen chemisch-physikalischen Eigenschaften mit diesen Modellen erklärt werden. Die physikalischen Besonderheiten des Wassers führten 1920 zur Entdeckung der Wasserstoffbrückenbindung.¹ Durch die Untersuchung von Cobaltverbindungen entwickelte Alfred Werner die Komplexchemie.² Die Röntgenstrukturanalyse von aromatischen Systemen führten 1990 zum Konzept der π - π Wechselwirkungen.³ Jean-Marie Lehn sah als Erster einen Zusammenhang zwischen diesen nicht klassischen Wechselwirkungen und den damit einhergehenden supramolekularen Strukturen.^{4,5} Moleküle können demnach so modifiziert werden, dass sie untereinander gegenseitige Wechselwirkungen ausbilden. In Folge bilden sich übergeordnete Strukturen. Charakteristisch sind die Prinzipien der Selbsterkennung und der Selbstanordnung bzw. self-assembly; d.h. der spontanen und reversiblen Organisation durch nicht kovalente Wechselwirkungen.^{6,7} Das Konzept der supramolekularen Chemie kann auch auf Polymere übertragen werden. Derartige Polymere beruhen neben Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen auch auf anderen Wechselwirkungen.^{8,9} So wurde in den letzten Jahren mit den Koordinationspolymeren eine neue Polymerklasse entwickelt.¹⁰ Diese basieren neben kovalenten Verknüpfungen auf koordinativen Bindungen, also der Bindung zwischen Metallionen und Liganden.⁸ Koordinationspolymere definieren sich durch ihren repetitiven Aufbau aus anorganischen und organischen Bestandteilen.¹¹ Es ergibt sich eine Modularität, die Polymere mit kovalenten Bindungen nicht besitzen. Über die Struktur der einzelnen Bausteine können Materialeigenschaften gezielt verändert und beeinflusst werden. Die Verwendung von ditopen Liganden führt mit dem entsprechenden Metallion zu eindimensionalen Polymerketten.^{12,13} Analog können zwei- und dreidimensionale Netzwerke dargestellt werden.^{14,15} Während Koordinationsnetzwerke in der Regel als kristalline Feststoffe vorliegen und so für bestimmte Anwendungen wie z. B. Beschichtungen mittels Sol-Gel-Verfahren nicht geeignet sind, liegen eindimensionale Koordinationspolymere auch in wasserlöslicher Form vor.^{16,17} Aufgrund der koordinativen Bindung, der Strukturbildung in Lösung und der Ladung innerhalb der Kette werden diese spezielle Koordinationspolymere als metallo-supramolekulare Polyelektrolyte (MEPE) bezeichnet.¹⁸

Übersicht Koordinationspolymere

Ein Unterscheidungsmerkmal von Koordinationspolymeren ist, wie in Abbildung 1, gezeigt die Art der Metallionenverknüpfung. Bei Typ 1 Polymeren wie **1** und **2** liegt das Metallion in der Hauptkette vor. Würde man ein Metallion entfernen, bräche die Polymerkette auseinander. Bei Typ 2 ist das Metallion in der Seitenkette integriert. Bei einer Entfernung des Metallions bleibt die Polymerstruktur erhalten. Die Verbindungen **3** und **4** sind dafür exemplarisch. Es sind noch Typ 3 Polymere bekannt, in dem die Metallionen in eine Polymermatrix eingebettet sind und die Wechselwirkung zwischen Metall und Polymer rein physikalischer Natur ist.¹⁹

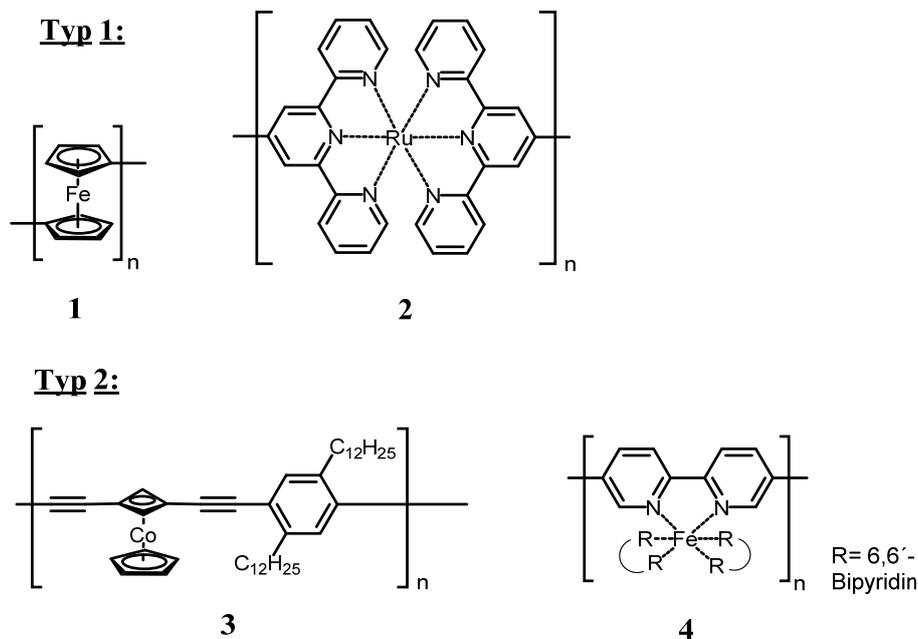


Abbildung 1: Klassifizierung von eindimensionalen Koordinationspolymeren. Bei Typ 1 liegt das Metallion in der Hauptkette vor. Bei Typ 2 Polymeren ist das Metallion in der Seitenkette gebunden.

Typ 1 Polymere können zusätzlich nach Art des Spacers unterschieden werden. Neben molekularen Spacern sind auch polymere Zwischenstücke möglich. In Abbildung 2 sind zwei unterschiedliche Typ 1 Polymere dargestellt. Im Terpyridinkomplex **5** dient Oligothiophen als

molekularer Spacer.²⁰ Im Gegensatz dazu ist **6** ein Triblock Copolymer aus Ethylenglycol und Terpyridin.²¹

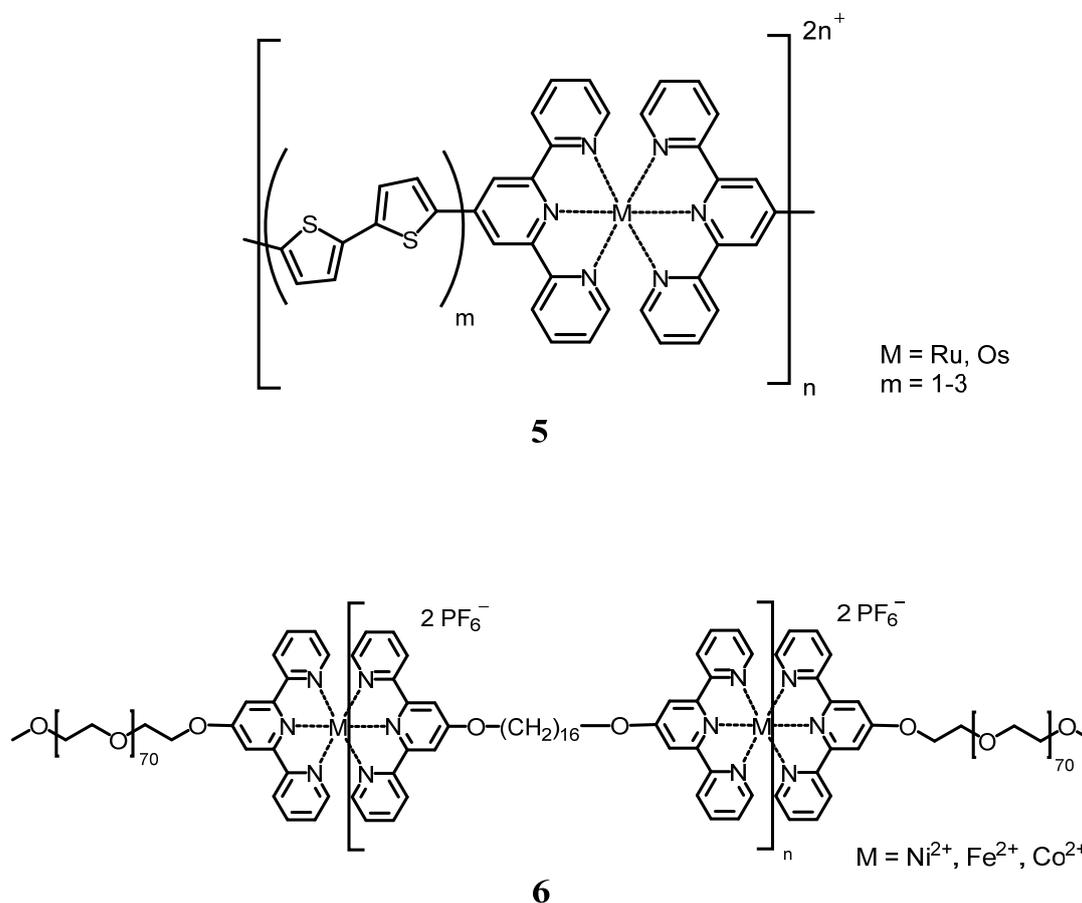


Abbildung 2: Typ 1 Polymere können nach Art des verwendeten Spacers unterschieden werden. Zwei exemplarische Polymere mit molekularem Spacer **5** und Polymerspacer **6** sind dargestellt.

Neben den erwähnten Typ 1 und Typ 2 Polymeren werden in der Literatur noch Koordinationspolymere mit einem verzweigtem Aufbau beschrieben.²² Bei Dendrimeren befindet sich an jeder Verknüpfungsstelle eine Verzweigung; dadurch entstehen baumartige Polymerstrukturen. Bei der in Abbildung 3 gezeigten Verbindung **7** befindet sich die koordinative Bindung im Zentrum des Moleküls. Neben Dendrimeren existieren noch weitere Struktur motive für Koordinationspolymere. So sind in der Literatur eine große Anzahl von zwei- und dreidimensionale Strukturen wie metallorganische Netzwerke oder *metal organic frameworks* beschrieben. Für eine detaillierte Beschreibung und Diskussion sei auf die entsprechende Fachliteratur verwiesen.^{14,15,23,24}

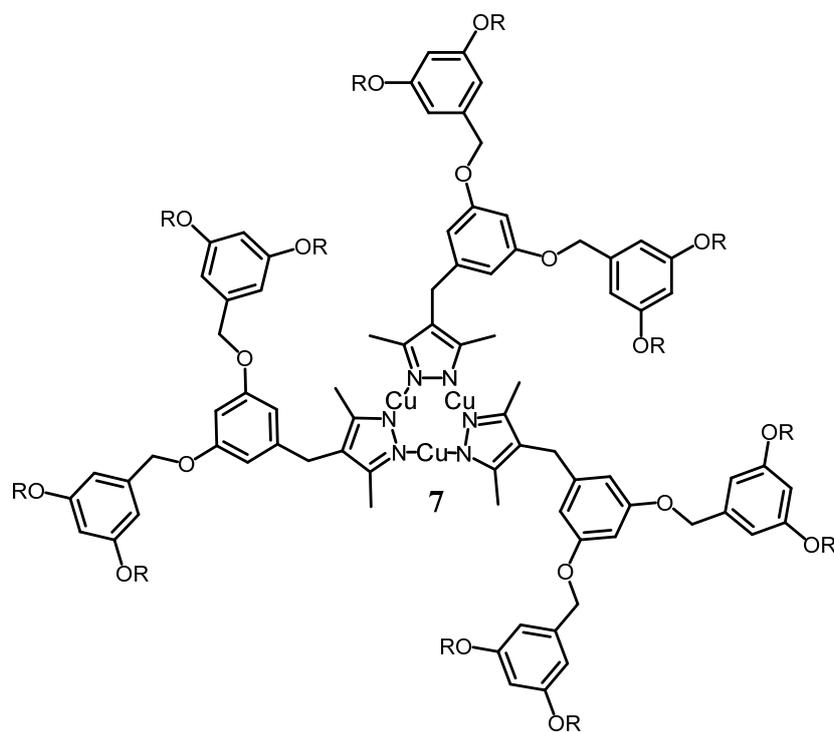


Abbildung 3: Koordinationspolymer mit dendritischem Aufbau.

Koordinationspolymere mit Terpyridin

Das in den Verbindungen **5** und **6** verwendete 2,2';6',2''-Terpyridinmotiv (Tpy) ist auf Grund seiner Komplexierungseigenschaften ein zentraler Baustein in der supramolekularen Chemie.^{19,25-27} Terpyridin wurde erstmals 1932 von *Morgan* und *Burstall* beschrieben, die es durch eine oxidative Kondensation von Pyridin mit FeCl_2 im Autoklaven bei $340\text{ }^\circ\text{C}$ darstellten.²⁸ In den letzten Jahren und Jahrzehnten wurden jedoch verbesserte Methoden mit einfacheren Synthesebedingungen entwickelt.²⁹ Insbesondere die Synthese nach *Kröhnke*, in der das Terpyridin-Gerüst über eine Kondensation eines 1,5-Diketons mit einem Ammoniumsalz und anschließender Oxidation aufgebaut wird, ist eine der gebräuchlichsten Darstellungsweisen.^{30,31} Die guten Komplexierungseigenschaften von Terpyridin beruhen u.a. auf dem Chelateffekt. Die Stickstoffatome der Pyridinringe fungieren als Elektronendonoren, während die d-Elektronen des Metalls Elektronen in die leeren π^* -Orbitale des Liganden abgeben. Es handelt sich somit um eine σ -Donor/ π -Akzeptor-Wechselwirkung. Die Bindungssituation wird durch das Molekülorbitaldiagramm für hexakoordinierte Komplexe in Abbildung 4 deutlich.

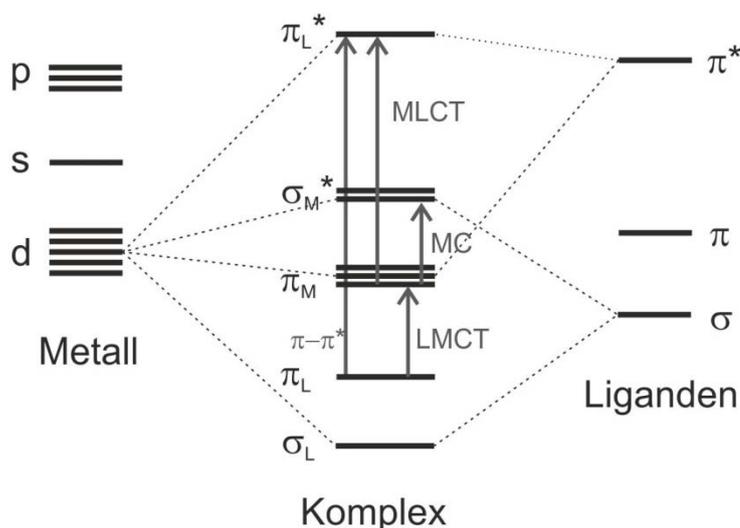
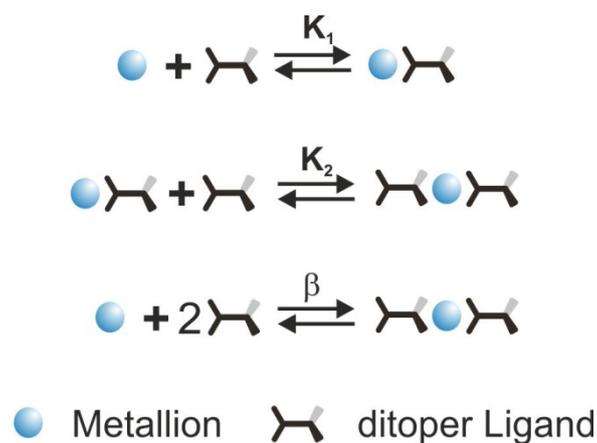


Abbildung 4: Molekülorbitaldiagramm für einen oktaedrischen ML_6 Komplex. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die sechs Liganden vereinfacht mit jeweils nur einem σ , π und π^* Orbital dargestellt. Die möglichen Elektronenübergänge (MLCT, LMCT, MC und $\pi-\pi^*$) werden durch Pfeile angezeigt.

Die resultierenden MO-Orbitale des Komplexes entstehen aus der Kombination von Metall- und Ligandenorbitalen. Die photophysikalischen Eigenschaften von Terpyridinkomplexen lassen sich an Hand der auftretenden Elektronenübergänge verstehen. Zum einen sind $\pi-\pi^*$ im Ligandensystem und Ligandenfeld (MC)-Übergänge möglich. Zudem tritt bei Eisen- oder Rutheniumkomplexen noch ein intensiver Charge-Transfer-Übergänge auf. Bei Eisen handelt es sich um einen Metal-Ligand-Charge-Transfer (MLCT) Übergang, es sind jedoch auch Ligand-Metall (LMCT)-Übergänge möglich. Grundsätzlich sind bei der Bildung von Koordinationspolymeren sowohl die kinetischen als auch thermodynamischen Eigenschaften von Bedeutung. Die Thermodynamik wird durch die Komplexbildungskonstante K ausgedrückt. Unter der Annahme, dass die Metallionen unabhängig voneinander komplexieren, kann die Komplexierung in zwei Koordinationsprozesse unterteilt werden. Unter Anwendung des Massenwirkungsgesetzes ergeben sich die in Abbildung 5 gezeigten Gleichungen (1) bis (3).



$$K_1 = \frac{[ML]}{[M][L]} \quad (1)$$

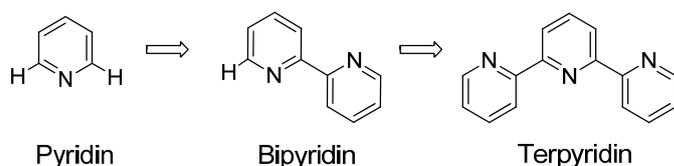
$$K_2 = \frac{[ML_2]}{[ML][L]} \quad (2)$$

$$\beta = K_1 K_2 \quad (3)$$

Abbildung 5: Das Komplexbildungsgleichgewicht zwischen einem Metallion und einem ditopen Liganden. M bezeichnet ein Übergangsmetallion, L_1 und L_2 den jeweiligen Liganden. K_1 , K_2 und β sind thermodynamische Gleichgewichtskonstanten für die Bildung der entsprechenden Komplexe.

K_1 beschreibt die Koordination des ersten Terpyridinmoleküls an das Metallion, während K_2 die Komplexbildung des zweiten Liganden beschreibt. Wenn ein bidentater Ligand wie Bisterpyridin verwendet wird und die Komplexbildungskonstante höher als 10^5 M^{-1} ist, sind die Voraussetzungen für eine Polymerisation gegeben. Zusätzlich muss K_2 einen höheren Wert als K_1 besitzen, um eine Polymerisierung zu initiieren. Da K_1 und K_2 nicht unabhängig voneinander bestimmt werden können, beschreibt β die komplette Reaktion. Die Bindungskonstanten können zum einen durch die Molekülstruktur des Liganden, zum anderen durch das Metallion selbst beeinflusst werden. Die hohen Bildungskonstanten von Terpyridin erklären sich durch sterische Effekte der Liganden untereinander und den Chelateffekt. Vergleicht man die Pyridin- und Bipyridinkomplexe mit den entsprechenden Terpyridinkomplexen, wird dies deutlich. Übergangsmetallkomplexe mit sechs Pyridinen als Liganden sind auf Grund der Größe der Ringe und der daraus folgenden sterischen Hinderung selten. Dieser sterische Effekt macht Komplexe mit kleineren Metallionen wie Co(III) unmöglich. Jedoch sind in der Literatur hexakoordinierte Metall-Pyridin Komplexe für Ru(II) und Fe(II) beschrieben.^{32,33} Mittels Kristallstrukturanalyse und quantenchemischen Rechnungen wurden die sterische Hinderung zwischen den orthoständigen Wasserstoffatome der einzelnen Pyridinringe untereinander nachgewiesen.^{34,35} Um diesen „sterical clash“ zu vermeiden, werden die orthoständigen Wasserstoffatome durch Pyridinsubstituenten ersetzt. Wie in Abbildung 6a gezeigt führt dies zu Bipyridin und Terpyridin. Bei Bipyridin und Terpyridin tritt in Metallkomplexen der Chelat-Effekt auf. Dieser beschreibt die erhöhte Stabilität von Komplexen mit tridenten Terpyridin im Vergleich zum monodenten Pyridin. Der Chelat-Effekt setzt sich thermodynamisch betrachtet aus einem enthalpischen und einem entropischen Anteil zusammen. Die bereits erwähnte günstigere Sterik von tridenten Liganden, geht als enthalpischer Anteil in den Chelat-Effekt mit ein. Die Entropie erklärt sich durch die Erhöhung der Teilchenanzahl bei der Komplexbildung. Mit Terpyridin als Ligand erhöht sich bei einer Komplexbildung die Teilchenanzahl durch die freiwerdenden Lösungsmittelmoleküle. Darüber hinaus können bei der Verwendung von Terpyridinen als Liganden keine Stereoisomere gebildet werden, da die entstehenden Komplexe achiral sind. Im Gegensatz dazu muss bei Bipyridinkomplexen zwischen der Δ und Λ Form unterschieden werden. Durch die beschriebenen Effekte sind Komplexe mit Terpyridinliganden stabiler, was sich in einer erhöhten Komplexbildungskonstante äußert. Ein weiterer Aspekt des Chelat-Effektes ist die Präorganisation, d.h. die Änderung der Ligandenkonfiguration durch die Komplexbildung.

a) Sterische Wechselwirkungen



b) Einfluss der Präorganisation

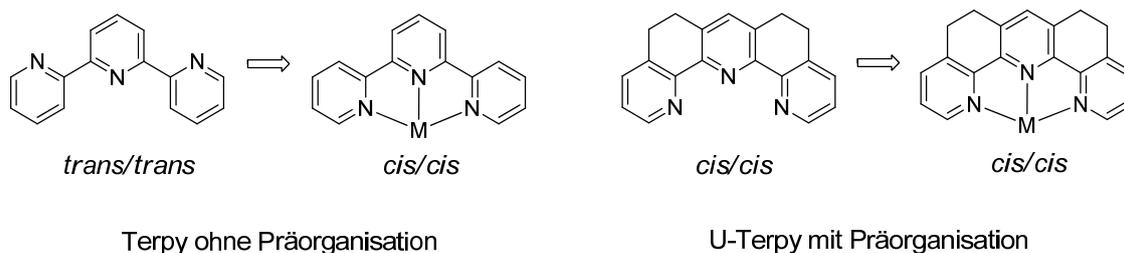


Abbildung 6: a) Durch die Substitution der Wasserstoffatome durch Pyridin werden die sterischen Wechselwirkungen der Ringe untereinander verringert b) Die Präorganisation von U-Terpy resultiert in einer stärkeren Komplexierung.

In Abbildung 6b wird deutlich, dass die Pyridinringe in unkomplexiertem Terpy auf Grund der Wechselwirkung der Stickstoffatome *trans/trans* zu einander stehen. Im Komplex liegt dagegen eine *cis/cis* Konformation vor. Die nötige Umorientierung der Pyridinringe bei der Komplexierung hat somit Einfluss auf die Komplexbindungskonstante. Im Vergleich zu Terpy sind U-Terpyridine bereits in der *cis/cis*-Konfiguration und damit vororientiert bzw. präorganisiert. Diese Preorganisation macht sich z. B. in Komplexen mit Lanthanoiden bemerkbar. Bei der Bildung von Sm(II)-Komplexen beträgt die Komplexbildungskonstante pK_1 für Terpy 2.7, für U-Terpy dagegen 5.81.³⁴ Die Präorganisation ist ein Beispiel für den Einfluss der Molekülstruktur auf die Komplexeigenschaften. Neben dem Einfluss des Liganden, spielt auch die Wahl des Metallions für die Komplexbildungskonstante eine Rolle. Die Ionengröße oder die Elektronenkonfiguration haben einen direkten Einfluss auf die Komplexierung. Für Metalle wie Fe(II) oder Ni(II) sind die Komplexbildungskonstanten für Terpyridin relativ hoch. Fe(Tpy)₂ besitzt bei RT in Wasser einen pK_β 20.9, während der Wert bei Ni(Tpy)₂ 21.8 beträgt.³⁶ Der Grad der Polymerisierung hängt mit der Bindungskonstante K zusammen. Da diese wiederum vom Metallion und dem Liganden abhängt, kann über die beiden Parameter die Kettenlänge eingestellt werden.³⁷ Für Fe(II) und Ni(II) ergeben sich durch die hohen Bindungskonstanten lange Polymerketten.^{38,39}

Die Kinetik beschreibt bei Komplexen einen Austausch der Liganden. Nach *Taube* tauschen kinetisch labile Komplexe bei 25 °C und 0.1 M innerhalb einer Minute ihre Liganden komplett aus,⁴⁰ während die Liganden von kinetisch inerten Komplexen nur mit einer erhöhten Aktivierungsenergie ausgetauscht werden können.⁴¹ Bei Koordinationspolymeren kann eine kinetische Labilität von Vorteil sein, da so reversible Systeme entstehen. Die kinetische Stabilität von Terpyridinkomplexen wird durch das Metallion gesteuert. Während Polymere mit Metallionen der ersten Übergangsmetallperiode wie Fe(II) oder Ni(II) auf Grund des Ligandenaustausches dynamisch sind, sind Ruthenium-Polymere kinetisch stabil.⁴² Nach *Schubert* verbinden ideale Koordinationspolymere gleichzeitig eine hohe thermodynamische Stabilität mit einer kinetischen Labilität.^{19,43,44} Hohe Bildungskonstanten führen zu einem hohen Polymerisierungsgrad, während eine labile Kinetik einen Ligandenaustausch fördert. Metallo-supramolekulare Polyelektrolyte (MEPE) auf Terpyridinbasis können durch ihren modularen Charakter so modifiziert werden, dass sie eine hohe thermodynamische Stabilität mit einer kinetischen Labilität verbinden.¹⁸ Wie in Abbildung 7 gezeigt bestehen MEPEs aus einem ditopen Bisterpyridin-Liganden, einem Metallion und einem einem Übergangsmetallion. Durch den modularen Aufbau können unterschiedliche Eigenschaften verändert werden.

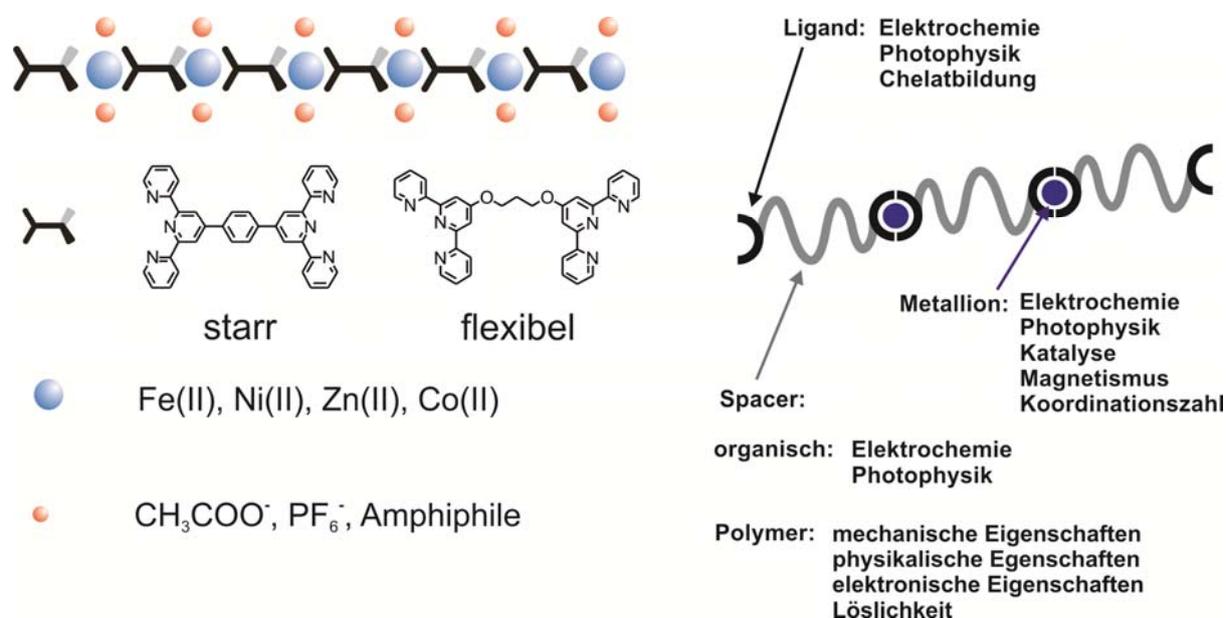


Abbildung 7: Schematischer Aufbau von MEPE mit möglichen Bausteinen. Durch den modularen Aufbau von MEPE können Materialeigenschaften gezielt verändert werden. Abbildung mit freundlicher Genehmigung des Wiley-VCH Verlages.⁴⁵

Die Struktur des Koordinationspolymers kann durch die Struktur des verwendeten Spacers beeinflusst werden. Die Verwendung von starren Liganden resultiert in Polymerketten, während labile Spacer wie Ether zu einer Ringbildung führen.³⁸ Zusätzlich können funktionelle Gruppen wie Thiophen⁴⁶ oder Perylenbisimid⁴⁷ in die Spacerstruktur eingebunden werden und so elektrochemische oder photophysikalische Eigenschaften ermöglichen. Werden Polymere als Spacer eingesetzt, beeinflussen diese die mechanischen, physikalischen und chemischen Eigenschaften. So ist es möglich, wasserlösliche Koordinationspolymere durch den Einbau von Polyethylenglycolseitenketten zu erhalten.^{44,48} Durch die Wahl des Metallions kann das Koordinationspolymer mit dynamischen Eigenschaften versehen werden. So sind MEPEs mit Ni(II) oder Fe(II) thermodynamisch stabil, aber kinetisch labil. Die thermodynamische Stabilität führt bei RT zu einer Polymerisierung. So kann durch konduktometrische Titration ein exaktes Verhältnis von Metallion und Ligand eingestellt werden. Ein stöchiometrisches Verhältnis von Ligand zu Metallion hat direkten Einfluss auf die Kettenlänge.⁴⁹ Bei einer exakten Stöchiometrie wächst die Kettenlänge exponentiell mit der Konzentration an. Bei einem Minimum der Leitfähigkeit, liegt ein 1:1 Ligand-Metallion Verhältnis vor. So können wie in Abbildung 8 zu sehen bei einer 10^{-3} M Lösung Ketten mit 2500 Monomereinheiten entstehen.⁵⁰ Die kinetische Labilität von MEPE ermöglicht einen Ligandenaustausch bei RT. Dadurch können zerstörte Kettenstrukturen leicht neu gebildet werden und das entstehende Material besitzt selbstheilenden Eigenschaften.⁵¹

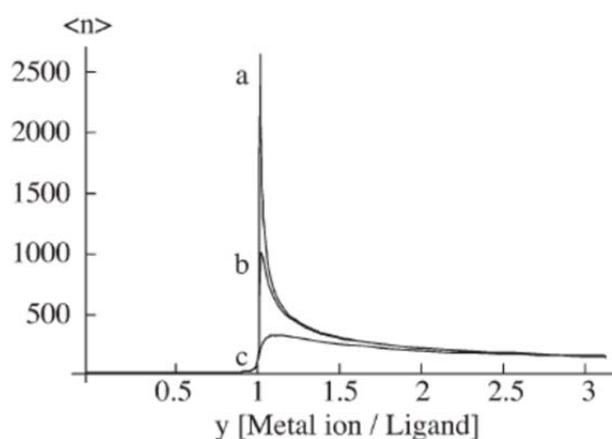


Abbildung 8: Die durchschnittliche Anzahl der Monomere $\langle n \rangle$ in Fe-MEPE als Funktion der Stöchiometrie für verschiedene Monomerkonzentrationen (a: 10^{-3} M, b: 10^{-4} M, c: 10^{-5} M). Abbildung mit freundlicher Genehmigung der Royal Society of Chemistry.⁵⁰

Die Modularität von MEPE wird bei der Farbe der Verbindungen deutlich. Die Metallionen haben einen direkten Einfluss. Fe(II)-Terpyridin-Komplexe besitzen durch den MLCT-Übergang einen intensiven Blauton. Bei Polymeren mit Ni(II) oder Co(II) ändert sich die Farbe zu Orange bzw. Rot, da ein MLCT-Übergang nicht mehr stattfinden kann und die Farbe über den d-d-Übergang bestimmt wird. Über die Größe des Anions kann die Morphologie der Koordinationspolymere gesteuert werden. Nach *Al-Hussein* führt das sterisch anspruchsvolle Tetraphenylborat zu einer lamellaren Morphologie, während bei Hexafluorophosphat sphärische Partikel resultieren.⁵² Zusätzlich kann die Löslichkeit über das Gegenion eingestellt werden. Acetat als Gegenion führt zu einem wasserlöslichen Polyelektrolyt, während das korrespondierende MEPE mit Hexafluorophosphat in Wasser unlöslich ist.¹⁷ Der Ligand hat Einfluss auf die elektrochemischen und photophysikalischen Eigenschaften. In der Literatur werden verschiedene Anwendungen für eindimensionale Koordinationspolymere beschrieben.

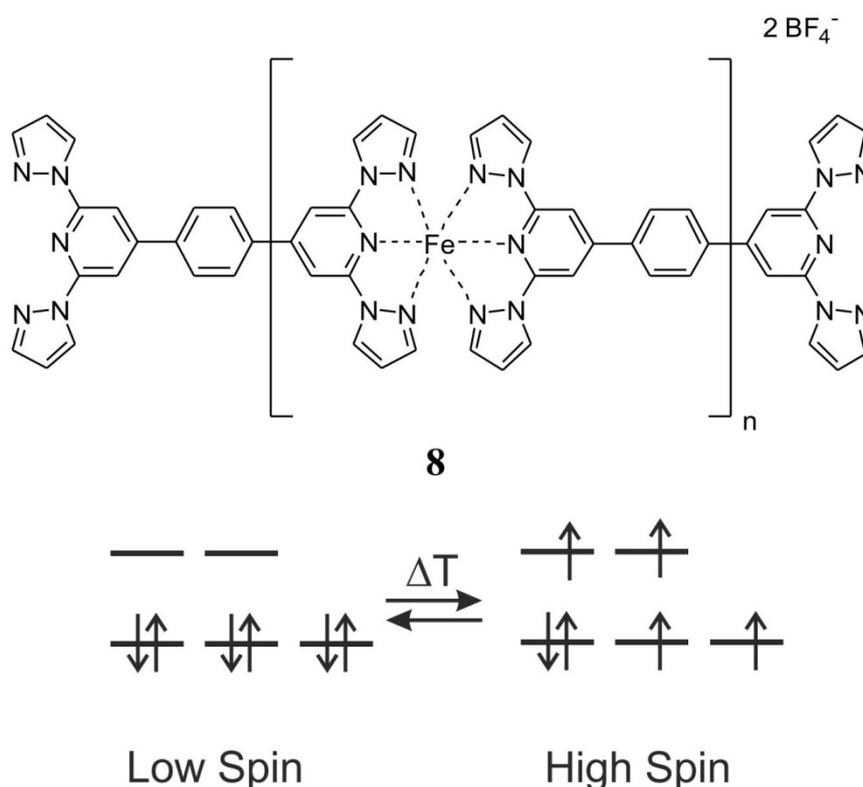


Abbildung 9: 1,4-Bis(1,2':6'1''-bis-pyrazolyl-pyridin-4'-yl)benzol bildet mit Fe(II) das Koordinationspolymer **8** mit reversiblen Spinübergängen.⁵³

Sie können als Halbleiter, photolumineszierende Materialien, photovoltaische Elemente, stimuli-responsive Materialien oder Katalysatoren eingesetzt werden.⁵⁴ Die jeweilige Anwendung ergibt sich aus dem verwendeten Liganden, dem Metallion und dem Spacer (vgl. Abbildung 7). Abbildung 9 zeigt die aus 1,4-*Bis*(1,2':6'1''-*bis*-pyrazolyl-pyridin-4'-yl)benzol und Fe(II) bestehende Verbindung **8**. Bei diesem Koordinationspolymer kann der Spinzustand durch die Temperatur reversibel geschaltet werden. Die starre Struktur des Liganden begünstigt den Spinübergang, so dass die Übergangstemperatur $T_{1/2}$ bei 323 K auftritt.²³ Bei dem entsprechenden Komplex wird $T_{1/2}$ bei 259 K beobachtet. Das in Abbildung 10 gezeigte Koordinationspolymer steht exemplarisch für stimuli-responsive Materialien auf der Basis von Bis(2,6-Bis(1'-Methylbenzimidazolyl)). Durch die Verwendung von 1'-Methylbenzimidazolyl bilden diese Liganden mit Übergangsmetallen wie Co(II) oder Fe(II) 2:1 Komplexe, während mit Lanthanoiden wie La(III) 3:1 Komplexe gebildet werden.²⁴

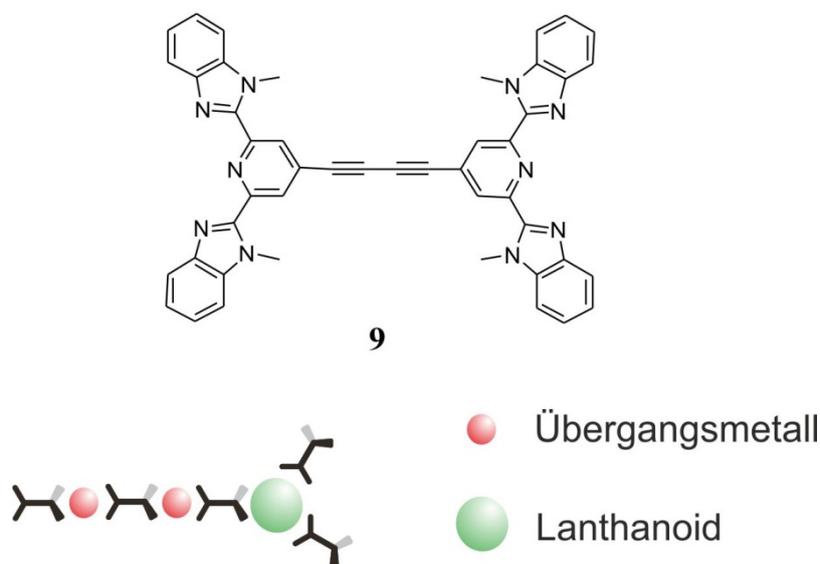


Abbildung 10: Stimuli-responsives Koordinationspolymer auf der Basis von Bis(2,6-Bis(1'-Methylbenzimidazolyl) **9**. Lanthanoidionen wie La(III) fungieren als schaltbare Vernetzer.

Die Lanthanoidkomplexe wirken durch ihre schwächere Bindung als schaltbare Quervernetzer. Die so erhaltenen Gele sind thermo-, chemo- und mechanoresponsiv.^{54,55} Das Koordinationspolymer kann durch Erhitzen verflüssigt und durch Abkühlen verfestigt werden. Ein photoluminiszierendes Koordinationspolymer ist durch den Einbau von Perylenbisimid in den ditopen Liganden möglich.^{56,57} Derartige Materialien können in organischen Leuchtdioden eingesetzt werden. Der Ligand besitzt in DMF eine Quantenausbeute von 0.75. Wird der Ligand mit Zinktriflat umgesetzt entsteht das Koordinationspolymer **10** mit einer Quantenausbeute von 0.61 (siehe Abbildung 11). Durch die Komplexierung mit Zink ist ein zusätzliches Fluorophor vorhanden. Die beiden Fluorophore besitzen nur geringen Einfluss aufeinander.

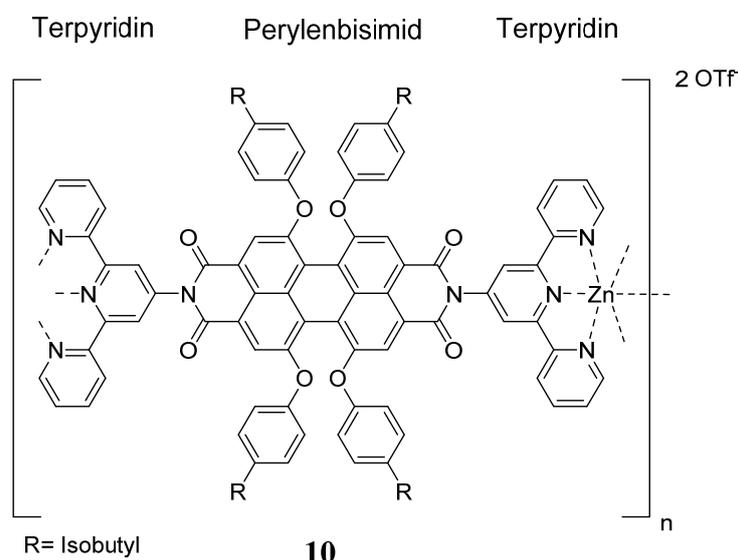


Abbildung 11: Schematischer Aufbau eines Zn(II) Koordinationspolymer auf Terpyridinbasis. Perylenbisimid zwischen den Terpyridinen dient als Fluorophor.

Das in Abbildung 12 gezeigte 4,6-Di-2'-pyridyl-1,3,5-triazin (DPT) beeinflusst ebenfalls die Lumineszenzeigenschaften der entstehenden Komplexe. DPT besitzt einen zentralen 1,3,5-Triazinring, der von der Pyridinstruktur abgeleitet ist: Zwei Kohlenstoffatome werden durch zwei Stickstoffatome ersetzt. Die Nomenklatur erklärt sich durch die Anordnung der Stickstoffatome im Ring. 1,3,5-Triazin (TRZ) ist wie Pyridin durch das freie Elektronenpaar des Stickstoffs in der Lage Metalle zu komplexieren; die antbindenden π -Orbitale stehen als freie Orbitale für π -Rückbindungen zur Verfügung. Die zwei zusätzlichen Stickstoffatome im

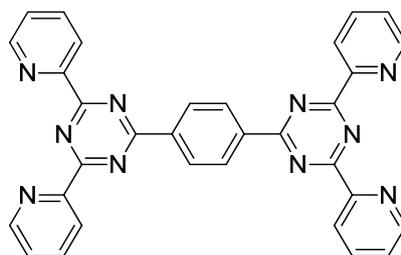


Abbildung 12: 1'',4''-Bis(4,6-di-2'-pyridyl-1,3,5-triazin-6-yl)benzol (DPT-1,4-Ph-DPT). Durch die ditope Struktur ist das Molekül ein möglicher Ligand für MEPE.

Triazinring führen zu einer Konformationsänderung. Die Stickstoffatome in meta-Position bilden mit den Protonen des Phenylrings Wasserstoffbrückenbindungen. Es wird eine koplanare Anordnung der Heteroaromaten untereinander gebildet.^{58, 59} Die flache Molekülstruktur führt zu einer besseren π -Delokalisation. Die Planarisierung durch Wasserstoffbrückenbindung ist auch durch eine Substitution mit Pyrimidin möglich, aber hier sitzen die zusätzlichen Stickstoffatome nicht in der Tpy-Zange, sondern im Pyrimidinsubstituenten.^{60,61} Bei DPT ist Triazin direkt im Liganden gebunden und beeinflusst durch seine Elektronegativität die Metallkomplexierung. Durch den Elektronenmangel im Triazinring wird die Lage der Energieniveaus verändert (vgl. Abbildung 13). In Rutheniumkomplexen verstärkt DPT die Photolumineszenz. Durch Triazin wird das ³MLCT-Niveau gesenkt, was zu einer erhöhten Aktivierungsenergie ΔE_A führt. Die erhöhte Aktivierungsenergie verhindert wiederum die thermische Entvölkerung von ³MLCT in den strahlungslosen ³MC Zustand. Das Resultat ist eine verbesserte Lumineszenz.⁶² Zudem verstärkt die planare Struktur der Liganden die Photolumineszenz. Durch die planare Anordnung und damit erhöhte Konjugation wird der Frank-Condon-Faktor für einen strahlungslosen Übergang herabgesetzt. Die Folge ist eine Verstärkung der Emission.⁵⁸ Neben den Lumineszenzeigenschaften werden supramolekulare Wirt-Gast Wechselwirkungen durch DPT möglich gemacht. *Fujita* beschreibt einen auf Tris(4-pyridyl)-1,3,5-Triazin basierenden porösen Komplex als Substanzträger für Röntgenstrukturanalysen.⁶³ 1'',4''-Bis(2,4-di-2'-pyridyl-1,3,5-triazin-6-yl)benzol **8** (DPT-1,4-Ph-DPT) ist ein geeigneter Ligand für MEPE.^{46,47} Er ist ditop und besitzt mit Phenyl einen starren Spacer; beides sind Voraussetzungen für eine Kettenbildung. In der Literatur werden Fe(II)-Komplexe mit DPT beschrieben.⁶⁴

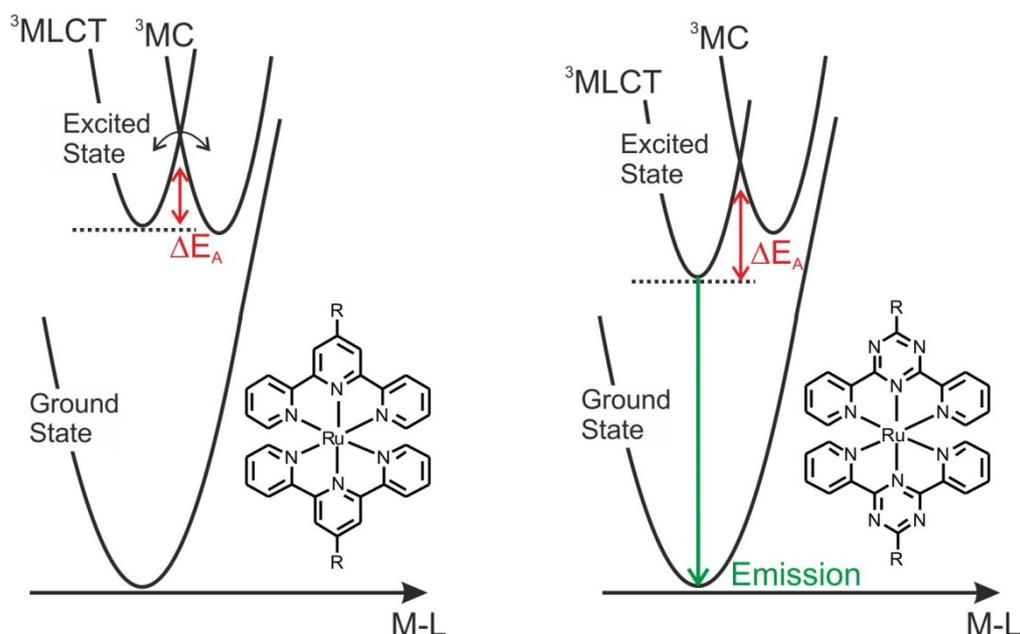


Abbildung 13: DPT beeinflusst die Emissionseigenschaften von Ruthenium-Komplexen. Links ist die Lage der Energieniveaus von $\text{Ru}(\text{Tpy})_2$ gezeigt, rechts die entsprechenden Niveaus von $\text{Ru}(\text{DPT})_2$. Der TRZ-Ring in DPT erniedrigt die Energie des $^3\text{MLCT}$ -Zustandes (Metal-centered Charge Transfer) und macht so eine Emission wahrscheinlicher. Der $^1\text{MLCT}$ -Zustand ist aus Übersichtsgründen nicht aufgeführt.

Die Bildungskonstante für $\text{Fe}(\text{II})$ mit DPT beträgt $\beta = 2.5 \times 10^{12} \text{ M}^{-2}$ und ist damit ähnlich hoch wie mit Terpyridin.⁶⁵ Nach *Dobrawa* werden ab $K = 10^7 \text{ M}^{-1}$ Polymerketten mit 100 Wiederholungseinheiten gebildet. Eine Polymerisierung mit $\text{Fe}(\text{II})$ und DPT ist so theoretisch möglich.³⁷

Ziel der Arbeit

Metallo-supramolekulare Polyelektrolyte (MEPE) besitzen im Vergleich zu kovalent gebundenen Polymeren durch ihre koordinative Bindung dynamische Eigenschaften. Diese Dynamik führt zu Koordinationspolymeren mit stimuli-responsiven Eigenschaften.^{66,67} Die chemische Struktur des Liganden hat einen starken Einfluss auf die koordinative Bindung und damit auf die Materialeigenschaften. So zeigen Komplexe mit 4,6-Di-(2'-pyridyl)-1,3,5-triazin auf Grund des Elektronenmangels thermochrome und photophysikalische Eigenschaften.⁶⁴ Koordinationspolymere auf DPT-Basis wurden jedoch bis jetzigen Zeitpunkt nicht in der Literatur beschrieben. Auf Grund der vielversprechenden Komplexeigenschaften von DPT soll im Zuge dieser Arbeit MEPE mit DPT dargestellt und untersucht werden. Dazu müssen neue Synthesen für ditope DPT-Liganden entwickelt werden. Die dargestellten Liganden werden im Hinblick auf ihre Struktur-Eigenschaftsbeziehungen und Polymerisierungseigenschaften untersucht.

Im zweiten Teile der Arbeit wird der elektrorheologische (ER) Effekt von MEPEs untersucht. Polarisierbare Substanzen zeigen im E-Feld eine Veränderung der rheologischen Eigenschaften. Um den elektrorheologische Effekt zu optimieren, war es im Lauf der Arbeit nötig MEPEs in Montmorillonit zu interkalieren. Das so erhaltene Nanokomposit wird analysiert und auf die elektrorheologischen Eigenschaften hin untersucht. Die einzelnen Teilgebiete der Arbeit sind in Abbildung 14 gezeigt.

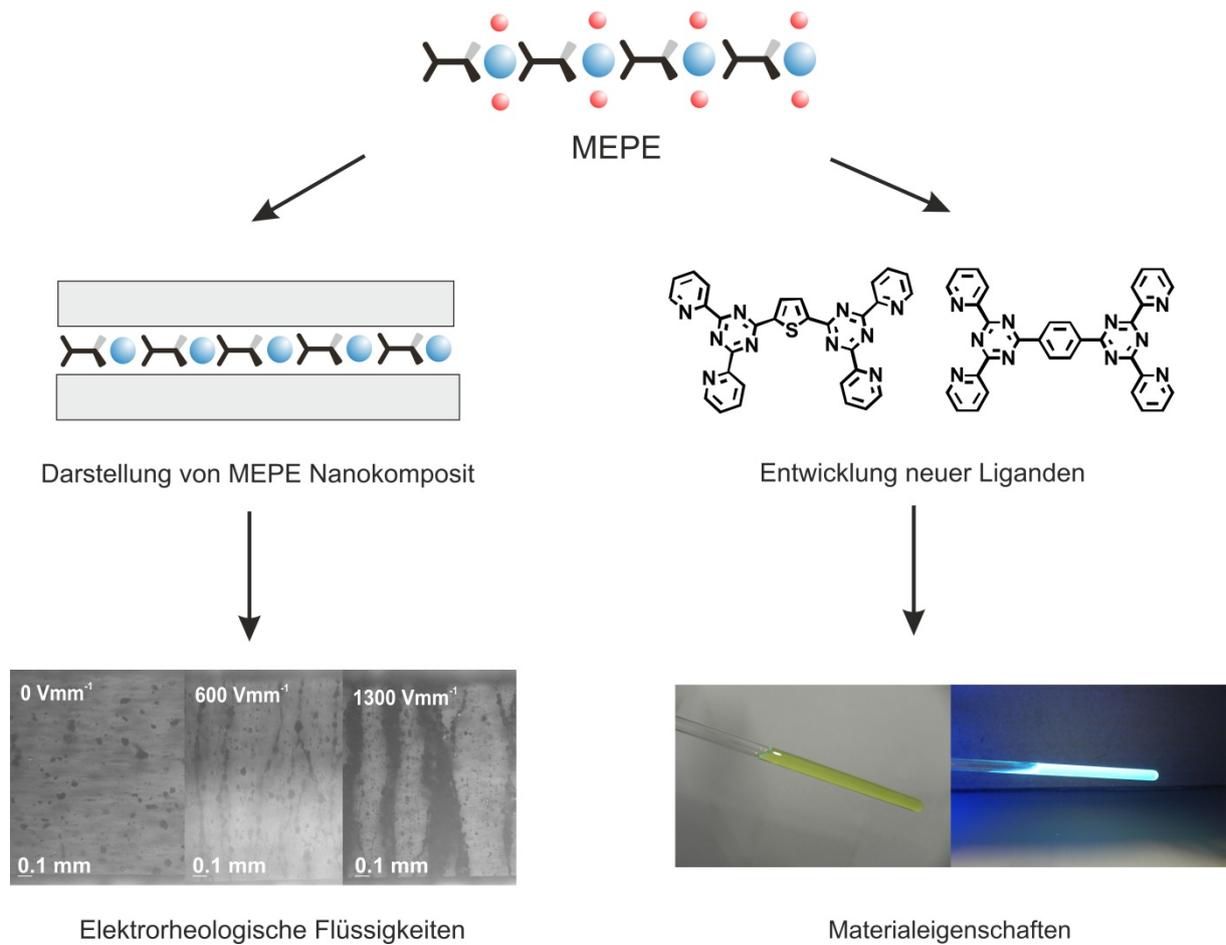


Abbildung 14: Übersicht über die behandelten Themen in dieser Arbeit. Links ist schematisch die Interkalierung von MEPE in Montmorillonit und dessen Strukturbildung im E-Feld gezeigt. Rechts sind DPT-Liganden und deren photophysikalischen Eigenschaften zu sehen.

DPT-Liganden in Koordinationspolymeren

Ergebnisse und Diskussion

In diesem Teil der Arbeit liegt der Fokus auf ditopen DPT-Liganden und ihrer Verwendung in MEPE. Dazu werden die Zielmoleküle mittels Retrosynthese analysiert und entsprechende Synthesewege formuliert. Die Synthesen der einzelnen Vorstufen und Zielmoleküle werden erläutert und entsprechend analysiert. Die gebräuchlichste Methode DPT-Derivate darzustellen, ist die Trimerisation von Cyanopyridin unter basischen Bedingungen. Dieser Reaktionsweg liefert ein breites Spektrum an verschiedenen Molekülen, ist jedoch auf symmetrische Moleküle wie z. B. 2,4,6-Tri(2'-pyridyl)-1,3,5-triazin⁶⁸ oder 2,6-Di(2'-pyridyl)-4-phenyl-1,3,5-triazin⁶² beschränkt. Zudem liefert die Methode bei ditopen Molekülen nur eine niedrige Ausbeute.⁶⁹ Dieser Nachteil soll durch Kreuzkupplungsreaktionen umgangen werden. Klassische Kupplungsreaktionen wie Suzuki-, Stille- oder Negishireaktionen liefern meist hohe Ausbeuten.⁷⁰ In Abbildung 15 ist die Retrosynthese am Beispiel von DPT-1,4-Ph-DPT dargestellt. Das Zielmolekül soll mittels einer Kreuzkupplung synthetisiert werden. Erste Überlegungen gingen von einer Suzuki-Miyaura-Kupplung aus.

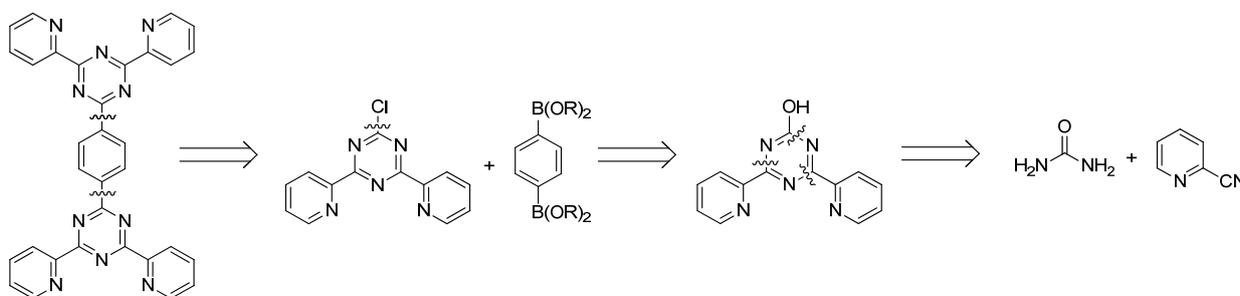


Abbildung 15: Retrosynthese am Beispiel von DPT-1,4-Ph-DPT

Diese Art von Kupplungen hat sich bei vergleichbaren Terpyridinmolekülen bewährt.⁷¹ Zusätzlich ist durch die Bandbreite der im Handel erhältlichen Borsäuren und Borsäureester eine hohe Flexibilität gegeben.⁷² DPT-Cl soll durch eine Chlorierung aus DPT-OH dargestellt werden. Die Wahl für Chlor als Substituenten erklärt sich durch folgende Gesichtspunkte: In der Literatur ist die Zersetzung von Triazinderivaten mit Triflatabgangsgruppen bekannt.⁷³ Auf Grund des Elektronenmangels im TRZ-Ring ist DPT-Br möglicherweise zu instabil. Die Idee eines Borsäureesters direkt am Triazin wurde ebenfalls in Betracht gezogen, aber auf Grund der Instabilität der strukturell ähnlichen 2-Pyrdyl-Borane verworfen.⁷⁴ DPT-Cl ist bisher nicht in der Literatur beschrieben, aber strukturell ähnliche Moleküle werden als Baustein in der Terpyridinchemie behandelt.⁷⁵ Der Beginn der Syntheseroute, die Darstellung von DPT-OH, ist bereits bekannt.

Synthese und Charakterisierung von DPT-OH

2,4-Di(2'-pyridyl)-6-hydroxy-1,3,5-triazin **12** (DPT-OH) wird zum ersten Mal in einem Patent der Ciba AG erwähnt. Es wird dort als Komplexlignand für Bleichmittel eingesetzt.⁷⁶ Die Synthese beruht auf Arbeiten von *Singh*, in denen aromatische Cyanoverbindungen unter basischen Bedingungen mit Harnstoff umgesetzt werden.⁷⁷ Eine andere Methode DPT-OH darzustellen, ist eine Kondensationsreaktion nach *Pinner*.⁷⁸ Hierbei werden Benzimidoylcarbamate bei 150 °C unter Ethanol- und Urethanabspaltung zum Triazin umgesetzt. Der Vorteil dieser Methode ist der Zugang zu asymmetrischen DPT-Liganden. Wie in Abbildung 17, gezeigt führte dieser Syntheseweg auch nach mehreren Versuchen nicht zum gewünschten Produkt und der Fokus wurde auf den Ringaufbau nach *Singh* gerichtet. Erste Versuche mit Harnstoff und 2-Cyanopyridin ergaben jedoch anstelle von DPT-OH **12** 2,4-Di(2'-pyridyl)-1,3,5-triazapentadienat **11**. Diese Verbindung entsteht bei Temperaturen über 100 °C durch Trimerisierung von Cyanopyridin, gefolgt von einem Abbau, wie er in Abbildung 16 beschrieben wird.⁷⁹

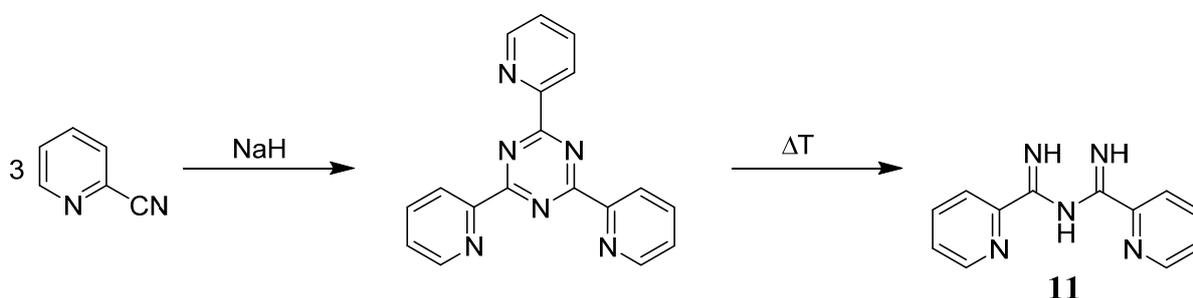
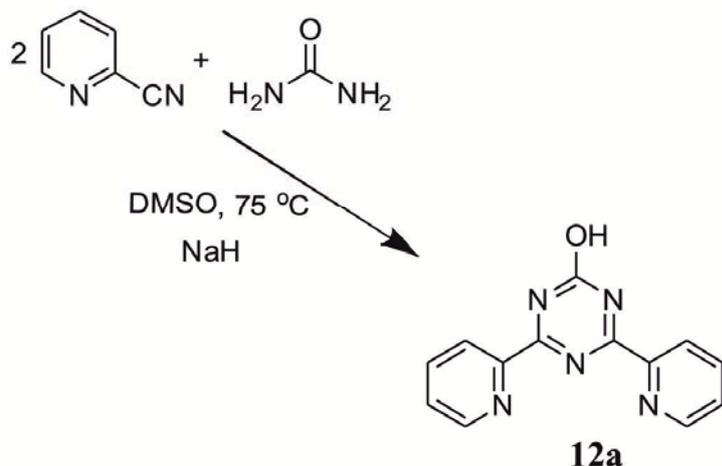


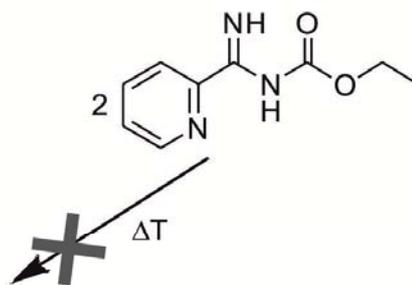
Abbildung 16: Mögliche Erklärung für die Bildung von 2,4-Di(2'-pyridyl)-1,3,5-triazapentadienat **11**.

Um die Trimerisierung zu vermeiden, wurden die nachfolgenden Experimente unter strikter Temperaturkontrolle durchgeführt. Bei einer Reaktionstemperatur von 75 °C kann DPT-OH **12** dargestellt werden. Sowohl die Ausbeute, als auch die Reinheit hängen von der Menge an zugegebenem Natriumhydrid ab. Ansätze mit einem Überschuss an Natriumhydrid resultierten in einem verfärbten Produkt. DMSO wird von überschüssigem NaH deprotoniert und Natriummethylsulfinylmethanid wird gebildet.⁸⁰

Ringaufbau nach Singh



Pinner Kondensation

Abbildung 17: Syntheschema von DPT-OH **12a**.

Die Reinheit der Verbindung wurde verbessert, indem die Menge an Natriumhydrid von zwei Moläquivalenten auf ein Moläquivalent reduziert wurde. Mit der reduzierten Menge an Natriumhydrid beträgt die Ausbeute 68 %. Bei der Analyse von DPT-OH traten mehrere unerwartete Ergebnisse auf. Erste Untersuchungen mittels NMR waren in Übereinstimmung mit der Literatur.⁷⁶ Die Verbindung weist im ¹H-Spektrum das charakteristische Muster eines monosubstituierten Pyridins mit vier Signalen auf. Im Spektrum sind zwei Dublettaufspaltungen ($H_{3'}$ und $H_{6'}$) bei 8.59 und 8.42 ppm gefolgt von zwei Triplettaufspaltungen ($H_{4'}$ und $H_{5'}$) bei 7.97 und 7.51 ppm sichtbar. Die Hydroxygruppe ist wie in der Literatur beschrieben nicht im NMR erkennbar.⁷⁶ Die ursprüngliche Erklärung ging von einem Protonenaustausch mit dem deuterierten Lösungsmittel aus, der eigentliche Sachverhalt wurde jedoch erst durch Kristallstrukturanalyse klar. Die Kristallstruktur zeigt, dass DPT-OH **12a** deprotoniert als Natriumsalz **12b** vorliegt. Darüber hinaus ist eine kettenartige Struktur erkennbar. DPT-ONa besitzt mit der OH-Gruppe und der DPT-Zange zwei potentielle Bindungsseiten.⁸¹ Beide Gruppen komplexieren mit Na^+ und bilden so eine kettenartige Verknüpfung. DPT-ONa kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die Kristallstruktur ist in Abbildung 18 gezeigt. Weitere Untersuchungen mittels ESI-MS und ¹³C-NMR bestätigen die Struktur. Im ¹³C-Spektrum sind sieben Signale erkennbar, von denen zwei Signale bei relativ hohen Frequenzen (170.51 bzw. 169.42 ppm) auftreten. Diese Verschiebung ins tiefe Feld ist durch den Elektronenmangel im Triazinring und die damit eingehende Entschirmung erklärbar. Mittels DEPT 135 und HSQC können die

restlichen Signale den einzelnen Kohlenstoffatomen zugeordnet werden. DPT-ONa und Studien über dessen Komplexierungsverhalten wurden 2011 von *Cao* im Chinese Journal of Inorganic Chemistry beschrieben,

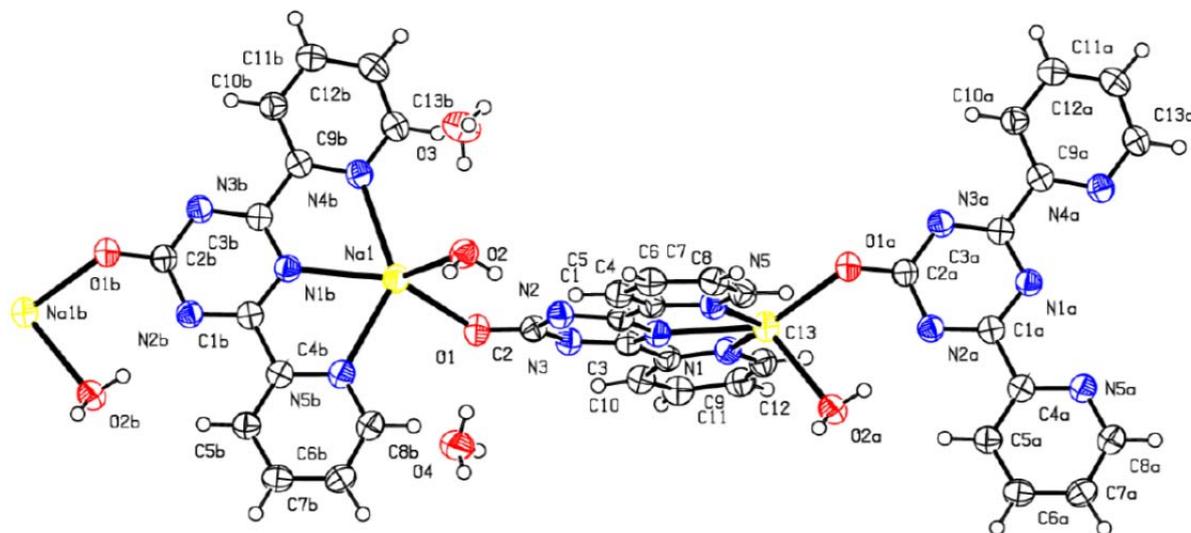


Abbildung 18: ORTEP-Diagramm von **12b**. Die Struktur von DPT-ONa ist deutlich zu erkennen. Weiße Ellipsoide stellen Kohlenstoffatome dar, analog gilt rot: Sauerstoff, blau: Stickstoff, gelb: Natrium

so dass im weiteren Verlauf der Arbeit das Hauptaugenmerk auf den DPT-Syntheseweg gelegt wurde.⁸² Infrarotspektroskopie von 400 bis 4000 cm^{-1} zeigt für **12b** ausgeprägte Banden bei 1588, 1540, 1477 und 1375 cm^{-1} . Die Bande bei 1588 cm^{-1} könnte theoretisch von einem Keto-Enolat des Sauerstoff stammen, aber ein Vergleich mit bekannten Molekülen spricht für eine Triazin-Bande.⁸³ Triazinringe besitzen durch ihre in-plane Schwingungen drei Banden bei etwa 1560, 1500 und 1450 cm^{-1} .⁸⁴ Diese Banden können durch Substituenten verschoben werden. Dies erklärt die Banden bei 1588, 1540 und 1477 cm^{-1} . Die letzte Bande bei 1375 cm^{-1} stammt von den Pyridinringen, da sie in allen dargestellten DPT-Molekülen zu beobachten ist. Bei den NMR-Untersuchungen an **12b** trat eine weitere Besonderheit auf. ^1H -NMR Messungen zeigen eine Konzentrationsabhängigkeit einzelner Peaks. In Abbildung 19 werden die NMR-Spektren von **12b** bei Konzentrationen zwischen 0.18 und 0.001 M in DMSO gezeigt. Der H_3 -Peak wird bei höheren Konzentrationen ins tiefere Feld verschoben, während H_6 ins höhere Feld verschoben wird. Solche konzentrationsabhängigen Verschiebungen sind für intra- und intermolekulare Wechselwirkungen typisch. Ein ähnliches

Verhalten ist bereits bei früheren Untersuchungen zu DPT-Ph beobachtet worden, jedoch konnte der genaue Sachverhalt nicht aufgeklärt werden.⁶² In der Literatur werden solche Verschiebungen mit sich ausbildenden Wasserstoffbrückenbindungen (tiefes Feld) und π - π Wechselwirkungen (hohes Feld) erklärt.⁸⁵ Die Verschiebung von $H_{3'}$ kann durch eine Wasserstoffbrückenbindung von $H_{3'}$ mit einem Stickstoffatom des Triazins erklärt werden. Der Shift von $H_{6'}$ ins hohe Feld wird dagegen durch π - π Wechselwirkungen verursacht. Die Ausbildung der π - π Wechselwirkungen verursacht eine erhöhte Abschirmung der Protonen und damit die Verschiebung ins hohe Feld. Die NMR-Messungen legen nahe, dass es sich um intermolekulare Wechselwirkung zwischen zwei DPT-Liganden handelt. Möglicherweise richten sich die Pyridinringe im DPT parallel zueinander aus.⁸⁶ Der elektronenziehende Effekt des Triazinring verstärkt diese intermolekularen π - π Wechselwirkungen. Liegen bei niedrigeren Konzentration wie 0.001 M noch einzelne Moleküle in Lösung vor, bewirkt eine Erhöhung der Konzentration erste Aggregate durch π - π Wechselwirkungen. Die Pyridinringe werden aus sterischen Gründen in die Molekülebene gedreht und bilden durch die Wechselwirkung mit dem zentralen Triazinring eine planare Anordnung.

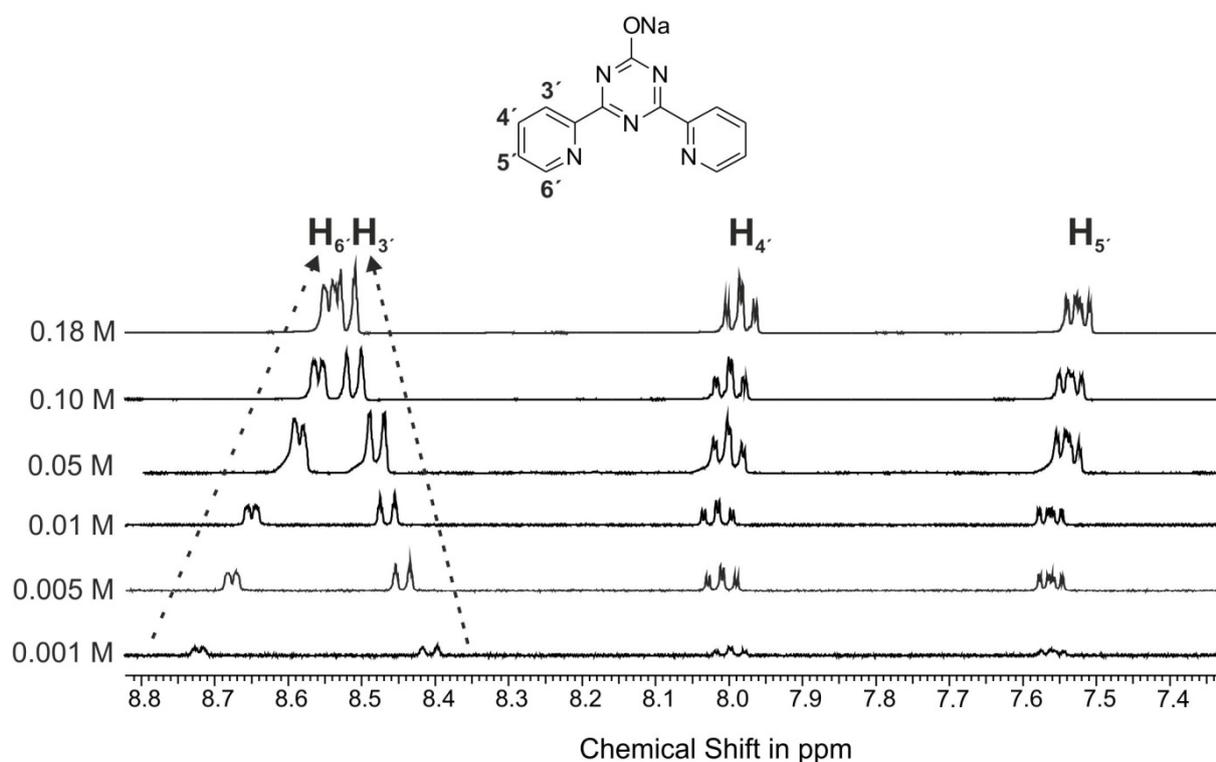


Abbildung 19: Die ^1H -Konzentrationsabhängigkeit von DPT-ONa **12b** in DMSO-d_6 bei RT. $H_{6'}$ wird durch π - π Wechselwirkungen verschoben, $H_{3'}$ durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen.

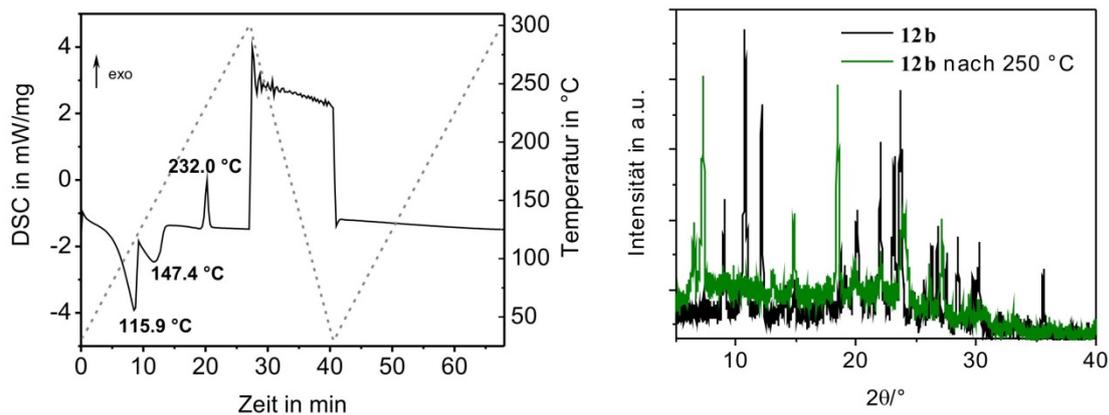


Abbildung 20: a) Differential kalorimetrische Untersuchung zwischen 30 und 300 °C von **12b** unter synthetischer Luft. Zwei endotherme und ein exothermer Prozesse können beobachtet werden. b) Pulverdiffraktogramme von DPT-ONa vor (schwarz) und nach Erhitzen auf 250 °C (grün). Das Erhitzen bewirkt eine Veränderung der Kristallstruktur.

Es kann nicht eindeutig geklärt werden, ob die kettenartige Struktur von **12b** auch in Lösung vorliegt. Die vorliegenden NMR-Ergebnisse lassen vermuten, dass erst bei höheren Konzentrationen Aggregate gebildet werden. Um weitere Aussagen über die Festkörpereigenschaften von DPT-ONa zu erhalten, wurde die Substanz sowohl mit Pulverdiffraktometrie als auch im DSC untersucht. Kalorimetrische Untersuchungen ergaben neben zwei endothermen Prozessen bei 100 °C einen scharfen exothermen Peak bei 232 °C. Durch optische Analyse im Schmelzpunktmessgerät kann eine Zersetzung bis 300 °C ausgeschlossen werden. Möglicherweise ist für den exothermen Peak eine Änderung in der Kristallstruktur verantwortlich. Durch Pulverdiffraktometrie kann eine strukturelle Änderung bei Erhitzen auf 250 °C nachgewiesen werden (siehe Abbildung 20). Zusätzlich zeigen ^1H -NMR Spektren vor und nach dem Erhitzen keinen Unterschied und verstärken so die These einer Kristallstrukturänderung. Der exakte Mechanismus konnte jedoch nicht aufgeklärt werden. Eine mögliche Erklärung könnte eine Abschwächung der π - π Wechselwirkungen oder eine temperaturabhängige Tautomerie sein.⁸⁷ Im Laufe der Untersuchungen wurde die Instabilität von DPT-ONa **12b** deutlich. Durch säurekatalysierte Hydrolyse wird *N,N'*-Caronyldipicolinamid **12c** gebildet (vgl. Abbildung 21). Die Struktur von **12c** konnte mittels NMR-Spektroskopie und Kristallstrukturanalyse bewiesen werden. *N,N'*-Caronyldipicolinamid ist bereits in der Literatur beschrieben und wurde dort über mehrere aufeinander folgende Substitutionsreaktionen dargestellt. Allerdings wird es unvollständig analysiert.⁸⁸ Im Gegensatz dazu wurde in dieser Arbeit **12c** durch eine

Hydrolyse dargestellt und anschließend voll charakterisiert. Auf Grund der fünf potentiellen Bindungsstellen ist *N,N'*-Carbonyldipicolinamid ein vielversprechender Ligand für mögliche Lanthanoidkomplexe.

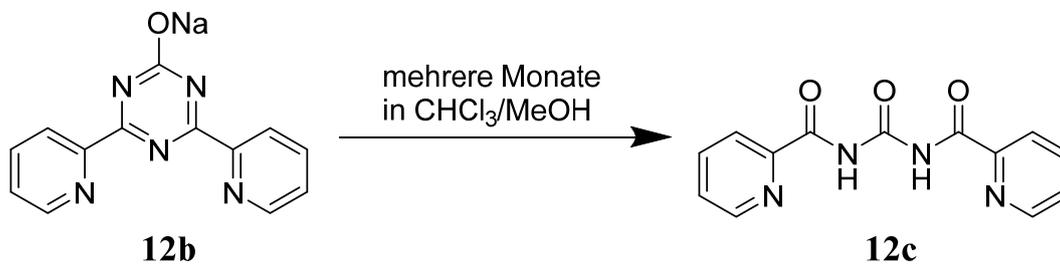


Abbildung 21: Säurekatalysierte Hydrolyse von NaO-DPT **12b**.

Synthese und Charakterisierung von DPT-Cl

DPT-Cl **13** ähnelt einem bekannten Muster in der Terpyridinchemie; 4'-Chloro-2,2,2':6',2''-terpyridin ist ein Baustein für komplexere Moleküle. Daran angelehnt soll DPT-Cl als Synthone in Kreuzkupplungen verwendet werden.^{75,89}

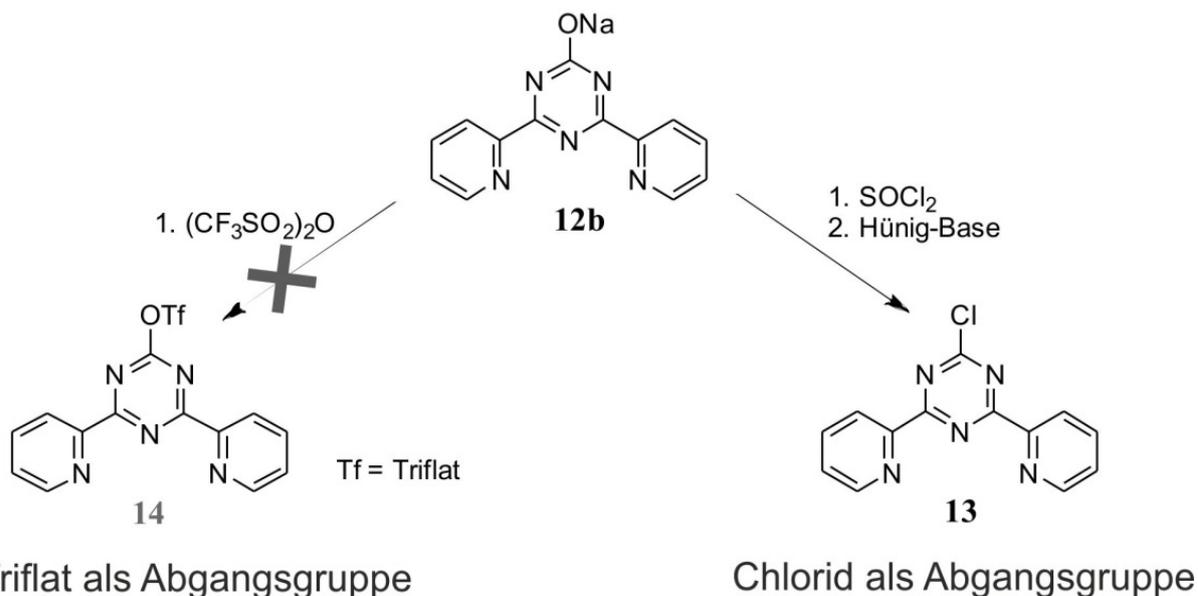


Abbildung 22: Darstellung von 2,4-di(2'-pyridyl)-6-chloro-1,3,5-triazin **13**.

Der ursprüngliche Ansatz geht von Thionylchlorid als Chlorierungsmittel und DMF als Säurefänger für das entstehende HCl aus. DMF beschleunigt zudem die Reaktion. Nachdem die ersten Chlorierungsversuche fehlschlagen, wurden die Synthesebedingungen und Aufarbeitungsmethoden variiert. Die jeweiligen Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 1 aufgelistet. Als Säurefänger diente anfangs *N,N*-Diethylanilin, das gleichzeitig als Lösungsmittel genutzt wurde. Nachdem diese Kombination nicht das gewünschte Produkt zur Folge hatte, sondern verschiedene Polymerisierungsprodukte des Anilins, wurde komplett auf einen externen Säurefänger verzichtet. Dessen Rolle sollten die Pyridinringe des DPT übernehmen. Alle Versuche führten zu einem unbekanntem Produkt mit einer Molekülmasse von 266 m/z.

Tabelle 1: Verschiedenen Synthesebedingungen bei der Synthese von Cl-Triazin

Chlorierung mittels ...	Säurefänger	Lösungsmittel	Aufarbeitung	DPT-Cl 13 ¹
SOCl ₂	DMF	Xylol	Einrotiert	nein
POCl ₃	<i>N,N</i> - Diethylanilin	<i>N,N</i> - Diethylanilin	NaHCO ₃ , H ₂ O	nein
POCl ₃	intern	POCl ₃	NaHCO ₃ , H ₂ O	nein
SOCl ₂	intern	SOCl ₂	Einrotiert	als Na-Salz
SOCl ₂	intern	SOCl ₂	Hünig-Base	ja

Diese unbekannt Substanz enthielt im ESI-MS keine Hinweise auf Chlorsubstituenten und konnte somit nicht das gewünschte Produkt sein. Erst mit dem Verzicht auf eine basische Aufarbeitung konnte DPT-Cl **13** dargestellt werden. Das DPT-Cl Salz wurde mit Hünig-Base deprotoniert. Da die Hünig Base sterisch gehindert ist, wird ein basischer Angriff auf **13** verhindert. Während der weiteren Aufarbeitung muss zusätzlich ein pH-neutraler Puffer verwendet werden. DPT-Cl **13** wurde mittels NMR untersucht. Während das ¹H-Spektrum im Vergleich zu **11b** erwartungsgemäß nur ein leicht verschobenes Pyridinmuster zeigt, ist im ¹³C-Spektrum eine klare Verschiebung von C₄ von 170.51 auf 148.68 ppm ins höhere Feld erkennbar. Dies ist durch den +M-Effekt des eingeführten Chlorsubstituenten erklärbar. Am deutlichsten lässt sich die Substitution von Chlor im Massenspektrum erkennen. Im ESI-MS sind zwei Peaks im Verhältnis 2:1 bei 270.1 und 272.1 m/z klar erkennbar. Dieses Muster ist charakteristisch für Verbindungen mit einem Chloratom. Die Struktur wurde zusätzlich durch Elementaranalyse und FT-IR bestätigt. Als Ergänzung und möglicher Ersatz von DPT-Cl wurde versucht TfO-Triazin **14** darzustellen (vgl. Abbildung 22). Nachdem mehrere Ansätze erfolglos blieben, wurden die Versuche eingestellt.

¹ In allen Synthesen wurden die einzelnen Fraktionen der Synthese mittels ESI-MS untersucht.

Synthese und Charakterisierung verschiedener DPT-Systeme

Ditope Liganden sollten anfangs mittels einer Suzuki-Kupplung, also der Kupplung eines Arylhalogenids mit Borsäure oder Borsäureester, dargestellt werden.⁹⁰ Diese Methode wurde erfolgreich bei vergleichbaren Tpy-Molekülen eingesetzt und erschien entsprechend aussichtsreich.⁷¹ Chlorverbindungen sind weniger reaktiv als die entsprechenden Bromide oder Triflate, aber der Elektronenmangel im Triazinring gleicht diesen Nachteil durch die stärker polarisierte Kohlenstoff-Chlor Bindung und damit einer erhöhten Reaktivität aus. Als Problem erwiesen sich jedoch die Reaktionsbedingungen. Die in-situ entstehende oder direkt hinzugegebene Borsäure muss durch eine Base aktiviert werden. Dieser Schritt macht die eigentlichen Transmetallierung erst möglich. Darüber hinaus wird durch die Base die reduktive Eliminierung beschleunigt.⁹¹ Auf Grund der im letzten Abschnitt festgestellten Instabilität von DPT-Cl gegenüber Basen, war es nicht möglich eine Suzuki-Kupplung mit DPT-Cl durchzuführen. Eine Substitution von NaOH durch Natriumfluorid brachte keinen Erfolg.^{91,92} Ein möglicher Ersatz ist die Methode nach Stille. Die Stille-Kupplung ist ebenfalls eine Kreuzkupplung, kann aber unter pH-neutralen Bedingungen durchgeführt werden. Die Methode toleriert die meisten funktionellen Gruppen. Ein Nachteil liegt jedoch in der Toxizität der eingesetzten Stannyle.⁷² Wie in Abbildung 23 gezeigt, wurde 2,4-Di(pyridin-2'-yl)-6-phenyl-1,3,5-triazin (DPT-Ph) **15** als Zielmolekül gewählt. Die Vorstufe Tributylphenylstannan ist kommerziell erhältlich und das Produkt ist in der Literatur beschrieben.⁶² Dadurch sind die Aufarbeitung und die Analytik von DPT-Ph vereinfacht. Die erfolgreichen Synthesebedingungen von DPT-Ph können zusätzlich auf andere Moleküle übertragen werden.

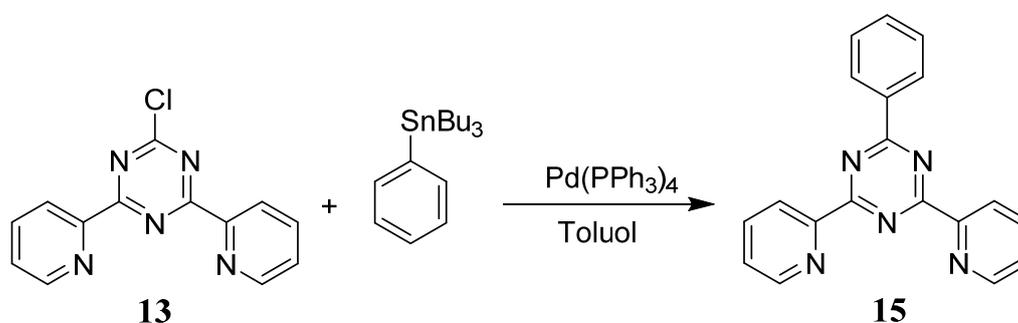


Abbildung 23: Synthese von DPT-Ph **15** mittels Stille-Kupplung.

Das Hauptaugenmerk der geplanten Syntheseroute liegt auf ditopen Liganden, die für Koordinationspolymere genutzt werden können. Bei der Reaktion wird standardmäßig $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ als Katalysator eingesetzt. DPT-Ph kann so in einer Ausbeute von 66 % dargestellt werden. Ein besonderer Vorteil der Synthese ist die leichte Aufarbeitung der Produkte. Ph-DPT kann durch Extraktion mit Chloroform isoliert werden; eventuell noch vorhandenen Stannyle werden durch Waschen mit NaOH abgetrennt.⁹³ NMR-Messungen von **15** sind in Übereinstimmung mit der Literatur. Zusätzliche Analysemethoden wie ESI-MS, Elementaranalyse und FT-IR bestätigen die Struktur. Nach der erfolgreichen Darstellung von DPT-Ph wurde die Synthese wie in Abbildung 24 gezeigt auf ditope Liganden ausgeweitet. In der Literatur werden nur wenige ditope DPT-Liganden beschrieben, die ausnahmslos über Trimerisierungen dargestellt werden.^{69,94} So kann DPT-1,4-Ph-DPT **16** über p-Benzoldinitril synthetisiert werden.⁵³

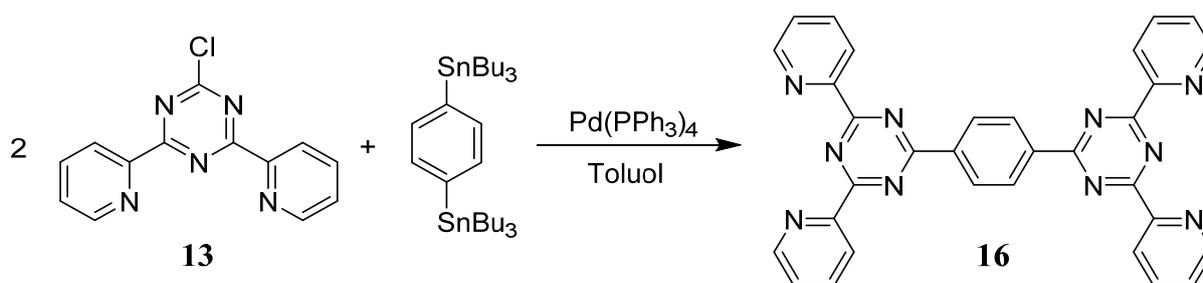


Abbildung 24: Synthese von DPT-1,4-Ph-DPT **16**.

Um die Syntheseroute von monotopen auf ditope Moleküle auszuweiten wurden Katalysator, Lösungsmittel und Reaktionstemperatur übernommen. Der ditope Molekülcharakter macht die Verwendung von Distannylen notwendig. Die Aufarbeitung muss auf Grund der schlechten Löslichkeit von **16** angepasst werden. Im Gegensatz zu den monotopen Liganden, die sich in Toluol teilweise lösen und mittels Extraktion isoliert werden können, präzipitiert DPT-1,4-Ph-DPT bereits während der Synthese vollständig. Diese herabgesetzte Löslichkeit ist auch bei ditopen Terpyridinliganden zu beobachten. Die Ursache für die schlechte Löslichkeit von **16** liegt in der Ausbildung von π - π face-to-face Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Pyridinringen.⁹⁵ **16** besitzt doppelt so viele Pyridineinheiten wie DPT-PH, dementsprechend stärker sind die Wechselwirkungen und die Löslichkeit wird herabgesetzt. Das aus der Lösung ausgefallene Produkt wird mit Toluol, Hexan und Diethylether nachgewaschen um Nebenprodukte zu entfernen. Das ¹H-Spektrum stimmt mit der Literatur

überein. Auch das ^{13}C -Spektrum bestätigt die Struktur. Das Spektrum zeigt erwartungsgemäß neun Signale. Mittels DEPT 135 konnten fünf primäre und vier quartäre C-Atome identifiziert werden. Zwei der quartären Kohlenstoffe sind auf Grund ihrer Position im Triazinring stark ins tiefe Feld verschoben (172.5 und 171.9 ppm). Die komplette Zuordnung erfolgte mittels HSQC (siehe Experimentaltteil).

Tabelle 2: Vergleich möglicher Synthesewege von DPT-1,4-Ph-DPT

	Synthese mittels Stille-Kupplung	Trimerisation ⁶⁹
Ausbeute	55 %	16 %
Flexibilität	hoch	niedrig
Maßstab	Gramm	Milligramm
Aufarbeitung	Waschen mit Hexan und Et ₂ O	Umkristallisation

Im Vergleich zur Trimerisierung (siehe Tabelle 2) hat die Darstellung über eine Stille-Kupplung mehrere Vorteile. Die in dieser Arbeit entwickelte DPT-Synthese liefert eine deutlich erhöhte Ausbeute von 55 %. Die Synthese kann auch im Grammmaßstab erfolgreich durchgeführt werden. Ein weiterer Vorteil ist die einfache Aufarbeitung. Das Molekül fällt aus der Reaktionslösung aus und muss nur nachgewaschen werden. Durch die Kreuzkupplung ist die Synthese flexibel. Die nötigen Stannyle sind kommerziell erhältlich oder in der Literatur beschrieben. In Abbildung 26 ist eine Zusammenfassung der Kreuzkupplungsreaktionen gezeigt. Um die Flexibilität der Stille-Kupplung zu beweisen, wird die Methode zur Darstellung von DPT Derivaten eingesetzt. In Abbildung 26 sind alle synthetisierten DPT-Liganden (**15-23**) gezeigt. Drei verschiedene Struktur motive treten auf: Monotope Referenzmoleküle (**15**, **17** und **18**), lineare bzw. gewinkelte DPT-Liganden (**16** und **19**) und DPT mit Oligothiophenen als Spacer (**20-23**). Die monotopen Moleküle werden als Zwischenstufen und für Referenzmessungen eingesetzt. Die ditopen Liganden mit unterschiedlichen DPT-Winkeln (**16**, **19** und **20**) können als Vorstufen für dreidimensionale Strukturen dienen.^{96,97} Zudem wird ein konjugiertes Thiophensystem in das DPT-Gerüst eingefügt (**21-23**). Die daraus resultierende Lumineszenzeigenschaften sollen auf MEPEs übertragen werden.^{46,98} Alle Verbindungen werden über DPT-Cl **13** dargestellt. Als Substituenten dienen Phenyl, Thiophen und Furan. Die entsprechenden Stannylvorstufen sind im Handel erhältlich. Die Zielmoleküle können leicht synthetisiert und isoliert werden. Die

Im gezeigten Beispiel kann der Peak bei 633.13828 eindeutig dem protoniertem DPT-Dithiophen-DPT **21** zugeordnet werden. Wie in Abbildung 26 zu sehen, sind die Ausbeuten der Kupplungen moderat bis gut. Neben der Änderung des DPT-Winkels hat der Einbau von Thiophen auch Einfluss auf die Absorptions- und Emissionseigenschaften.

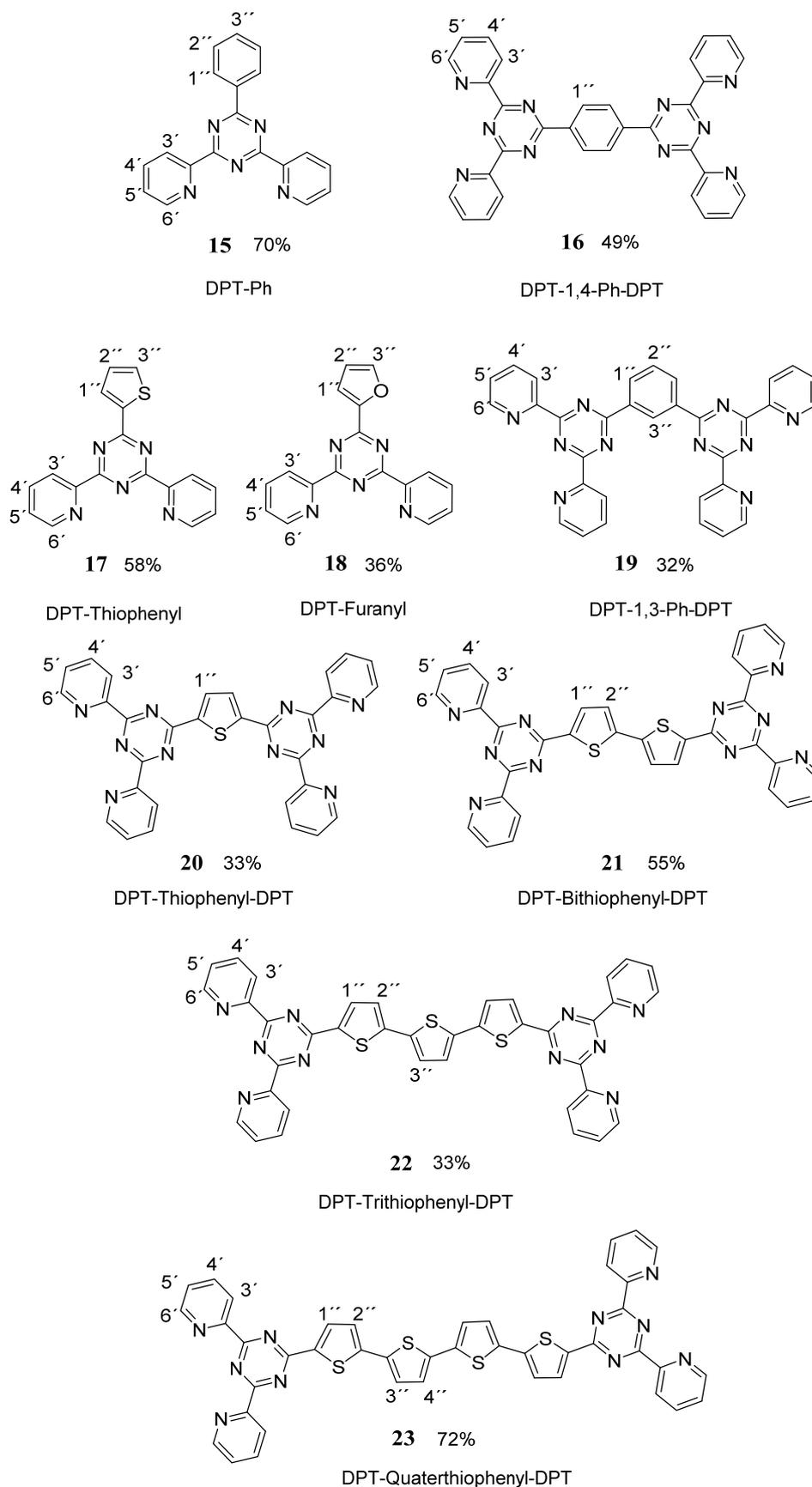


Abbildung 26: Übersicht über die synthetisierten DPT-Liganden.

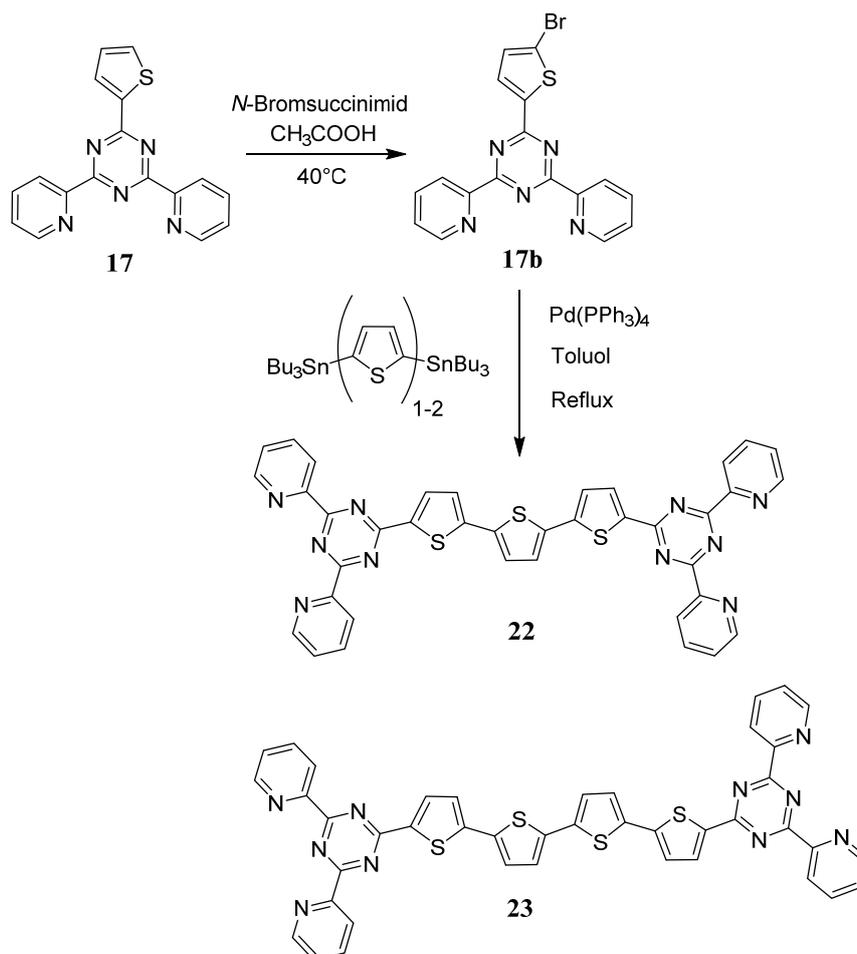


Abbildung 27: Syntheseroute für DPT-Trithiophen-DPT **22** und DPT-Quaterthiophen-DPT **23**.

Mit der im letzten Abschnitt erläuterten Methode können die Moleküle **15-21** dargestellt werden. Um die Anzahl der Thiopheneinheiten zu erhöhen, wurde die Syntheseroute erweitert (siehe Abbildung 27). DPT-Thiophenyl **17** wird mittels *N*-Bromsuccinimid (NBS) und Essigsäure in 5'-Stellung bromiert und mit 2,5-Bis(tributylstannyl)thiophen zum DPT-Trithiophen-DPT **22** umgesetzt (33 % Ausbeute). Die Essigsäure dient als Lösungsmittel und kontrolliert gleichzeitig die Regioselektivität, so dass ausschließlich in 5'-Stellung bromiert wird.⁹⁹ Der Einbau von Oligothiophenen verschiebt die Absorption der Thiophenbande. Während DPT-Thiophenyl-DPT **20** eine leicht grünliche Farbgebung besitzt, wird die Absorption durch den Einbau zusätzlicher Thiopheneinheiten bathochrom verschoben. DPT-Bithiophenyl-DPT **21** ist als Feststoff intensiv gelb, während **22** und **23** eine rote bzw. dunkelrote Farbe besitzen. Diese Verschiebung kann auch in Lösung beobachtet werden (siehe Abbildung 28). Die UV-Vis Spektren der DPT-Liganden zeigen zwei Absorptionen.

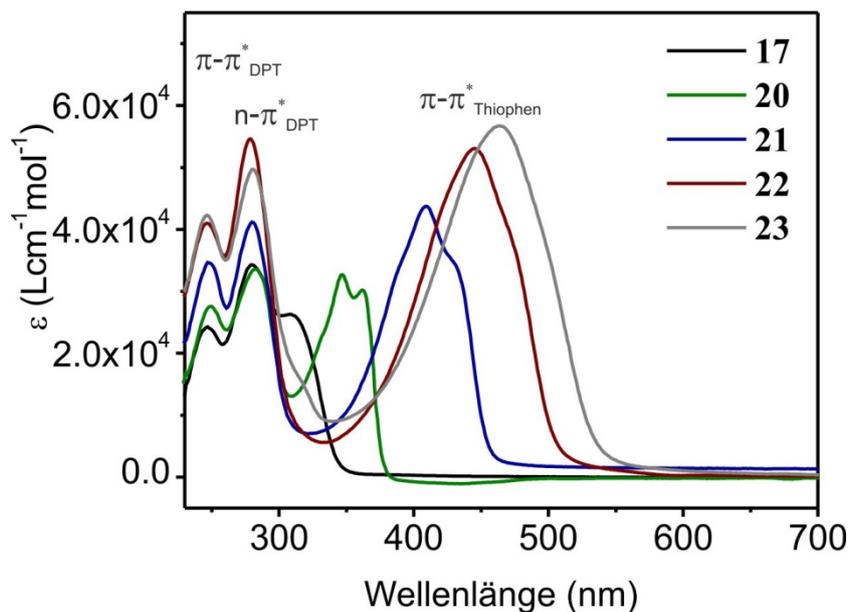


Abbildung 28: UV-Vis Spektren von **17**, **20**, **21**, **22** und **23**. Alle Spektren wurden in DCM bei RT aufgenommen. Mit steigender Anzahl an Thiopheneinheiten wird die $\pi-\pi^*$ _{Thiophen} Bande bathochrom verschoben.

Die Banden bei 245 und 280 nm können den $\pi-\pi^*$ und $n-\pi^*$ Übergängen der DPT-Zange zugeordnet werden.⁶⁴ Der zweite Peak zwischen 309 und 509 stellt den $\pi-\pi^*$ (HOMO-LUMO) Übergang der Thiophene dar.⁹⁸ Mit steigender Thiophenanzahl und der damit einhergehenden stärkeren Konjugation wird die Absorption bathochrom verschoben. DFT-Rechnungen zeigen, dass die Energie der HOMO mit zunehmender Thiophenanzahl ansteigt. Die Energie der LUMO wird durch das Hinzufügen der DPT-Zange erniedrigt. Die Folge aus den beiden Prozessen ist eine Verringerung des HOMO-LUMO Abstandes und eine Rotverschiebung.¹⁰⁰ Dies ist ein eindeutiger Beweis für die Zuordnung der Banden zu den Thiopheneinheiten. Vergleichsmessungen mit den Liganden ohne Thiophenspacer bekräftigen die Zuordnung. In den entsprechenden Spektren ist nur die Absorption der DPT-Einheit bei 245 und 280 nm erkennbar. Auffallend ist, dass die Thiophenbande beim monotopen DPT-Thiophenyl **17** nur als Schulter erkennbar ist. Die Ursache liegt möglicherweise in der fehlenden Planarität, die auch bei den Fluoreszenzeigenschaften eine wichtige Rolle spielt.¹⁰¹ Alle ditopen DPT-Liganden mit einem oder mehreren Thiopheneinheiten (**20-23**) zeigen eine Fluoreszenz. Die Wellenlänge der Emission hängt von der Anzahl der Thiopheneinheiten im Molekül ab (vgl. Abbildung 29) und verhält sich damit analog zur Absorption.

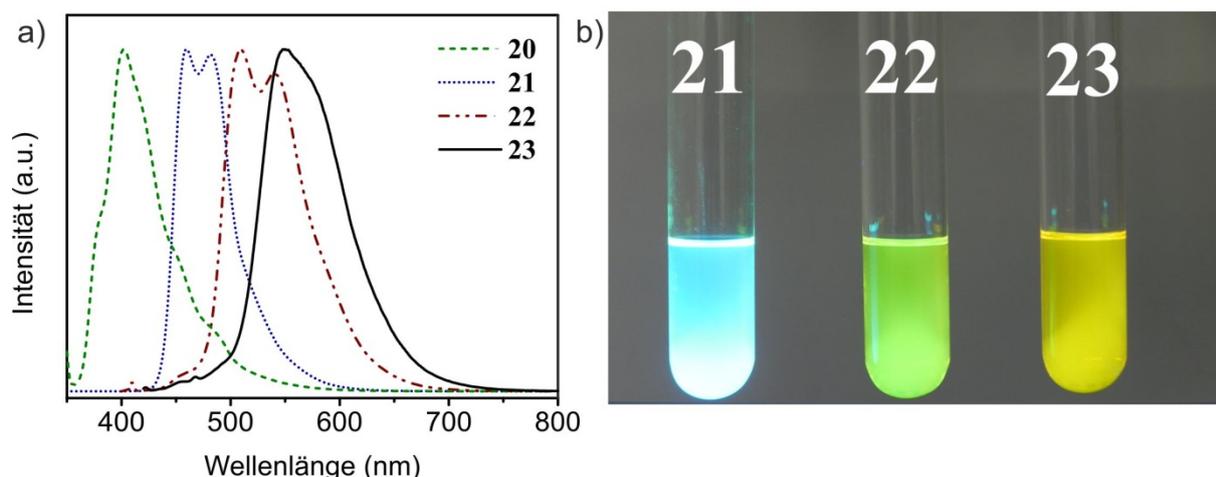


Abbildung 29: Fluoreszenzspektren von **20-23** (a). Alle Spektren wurden in DCM bei RT aufgenommen. **20** wurde bei 345 nm, **21-23** bei 410 nm angeregt. (b) Die Fluoreszenz der Substanzen in DCM unter UV-Licht ist deutlich erkennbar.

Die Erweiterung des konjugierten Systems verursacht eine bathochrome Verschiebung der Emission. Wie in Abbildung 29b erkennbar, ist die Fluoreszenz von DPT-Bithiophen-DPT **21** besonders ausgeprägt. Messungen der Quantenausbeute Φ bestätigen dies. DPT-dithiophen-DPT **21** besitzt eine Quantenausbeute von 60 %, während die Quantenausbeuten der anderen fluoreszierenden DPT-Moleküle (**20**, **22** und **23**) mit 0,1, 9 und 12 % deutlich darunter liegen (vgl. hierzu auch Tabelle 3). Bei **20** ist möglicherweise das schwächer konjugierte π -System die Ursache für die verminderte Fluoreszenz. Unsubstituiertes Thiophen zeigt im Gegensatz zu den höheren Oligothiophenen ebenfalls keine Fluoreszenz. Im ESI-MS Spektrum von **22** kann ein Dimer über einen Peak bei $[2M+H^+]$ nachgewiesen werden. Derartige π - π Wechselwirkung können die Fluoreszenz schwächen oder sogar komplett auslöschen.¹⁰² Man spricht vom sogenannten *aggregation caused quenching* (ACQ). DPT-Bithiophen-DPT **21** zeigt im Massenspektrum keine Anzeichen für eine Aggregatbildung; dementsprechend hoch ist die Quantenausbeute.

Tabelle 3: Spektroskopische und photophysikalische Daten der hergestellten DPT-Liganden, sowie der Thiophen-Referenzen. Alle Proben wurden in DCM bei RT gemessen.

Substanz	Absorption	Emission			
	λ_{\max} Thiophene (nm)	λ_{\max} (nm)	$\Delta\lambda_{\max}$	Φ (%)	τ_F (ns)
17	309	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.
20	346	402	56	< 0.1	0.45
21	411	460	49	60	1.30
Bithiophen ¹⁰³	302	361	59	1.8	n.b.
22	445	509	64	9	0.98
Terthiophen ¹⁰³	354	411	79	5.5	0.14
23	463	550	87	12	1.52
Quaterthiophen ¹⁰³	390	455	94	16	n.b.

n.b.: nicht beschrieben, n.f.: nicht fluoreszierend

ACQ ist eine mögliche Erklärung für die Fluoreszenzauslöschung von **20-23** im Festkörper. Durch die zwei vorhandenen DPT-Zangen bilden die ditopen Moleküle untereinander π - π Wechselwirkungen aus.¹⁰⁴ Diese Wechselwirkungen wurden bereits bei NMR-Untersuchen von DPT-ONa festgestellt. Ein Vergleich der Literaturwerte der Oligothiophene mit den entsprechenden DPT-Liganden zeigt den Einfluss der DPT-Zange. Reines Bithiophen zeigt nur eine schwache Fluoreszenz ($\Phi = 0.018$) bei einer Wellenlänge von 361 nm (vgl. Tabelle 3).¹⁰³ Bei DPT-Bithiophen-DPT **21** tritt die Emissionswellenlänge dagegen bei 460 nm auf und die Quantenausbeute ist auf 60 % gestiegen. Wie in Tabelle 3 zu sehen, zeigt Terthiophen einen vergleichbaren Trend. Der Einbau von Terthiophen in DPT verschiebt die Emission und erhöht die Quantenausbeute. DPT-Quaterthiophen-DPT **23** folgt nicht diesem Trend; im Gegensatz zum unsubstituierten Quaterthiophen zeigt **23** eine geringere Quantenausbeute. Eine Erklärung hierfür konnte nicht gefunden werden. Möglicherweise liegt die Ursache in der Molekülstruktur der Verbindungen. In der Literatur wird ein Zusammenhang zwischen einer planaren Terpyridinstruktur und der Fluoreszenz beschrieben.¹⁰⁵ Die mittels Fluoreszenzlebensdauerspektroskopie ermittelten τ_F Werte liegen im Bereich von 1 ns und damit in einem ähnlichen Bereich wie die Lebensdauer von thiophensubstituierten Terpyridinen.⁹⁸

MEPE mit DPT-Liganden

In diesem Teil der Arbeit wird untersucht, ob DPT-Liganden für MEPEs geeignet sind. Für die ersten Polymerisierungsversuche wurden DPT-1,4-Ph-DPT **16** und DPT-Dithiophenyl-DPT **21** ausgewählt. Beide Liganden besitzen ein starres Gerüst; eine Grundvoraussetzung, um lineare Ketten zu bilden.³⁸ Es wird der Einfluss des DPT-Liganden im Vergleich zum gewöhnlichen Terpyridin untersucht. Die Komplexierungsversuche werden analog zu Fe-MEPE durchgeführt (siehe Abbildung 30).³⁸ In Essigsäure gelöstes Eisenacetat wird zu dem ebenfalls in Essigsäure gelöstem Liganden hinzugegeben und 2 h gerührt. Die Essigsäure wird schonend mittels Gefriertrocknung entfernt. Die Gefriertrocknung soll evtl. auftretende Konformationsänderungen von DPT-Komplexen vermeiden, da sich durch Erwärmen der Eisen-Pyridinabstand verändern kann.⁶⁴ Fe-DPT besitzt mit $\beta = 2.5 \times 10^{12} \text{ M}^{-2}$ eine ausreichend hohe Komplexbildungskonstante, um Polymerketten mit bis zu hundert Wiederholungseinheiten zu bilden.⁶⁵ Eine Darstellung von Fe-DPT-MEPE ist so theoretisch möglich. Acetat dient als Gegenion, da so bei vergleichbaren MEPE-Polymeren wasserlösliche Systeme entstehen.¹⁰⁶ Erste Versuche mit DPT-1,4-Ph-DPT **16** ergaben den tiefblauen Feststoff **24**. Die Polymerstruktur wurde mittels NMR, Leitfähigkeitstitrations und Massenspektroskopie untersucht; keine der Methode brachte einen Beweis für eine Kettenbildung in Lösung. Die ¹H-NMR Messungen legen eine Oligomerbildung nahe, während die Massenspektroskopie und die Leitfähigkeitsmessungen keine verwertbaren Ergebnisse hervorbrachten. Als Alternative wurde DPT-Dithiophen-DPT **21** eingesetzt. Die Reaktion mit Eisenacetat lieferte Fe-DPT-Dithiophen-DPT **25**. Besonders auffallend ist dessen dunkelgrüne Farbe. Um die Struktur und die Polymereigenschaften von **25** zu untersuchen, wurden zuerst ¹H-NMR Messungen durchgeführt. Außer dem Lösungsmittelpeak konnten nur schwache Signale im Bereich zwischen 7 und 9 ppm detektiert werden, die zudem stark verbreitert waren. Eine Erhöhung des Messbereichs auf 50 ppm zeigte keine Veränderung. Eine Erklärung hierfür könnte ein möglicher Paramagnetismus sein. Durch die d⁶ Elektronenkonfiguration von Fe(II) sind High-Spin-Komplexe theoretisch möglich.⁶⁴ Der entstehende Paramagnetismus erhöht die Relaxationszeit der Substanz stark. Man spricht auch vom sogenannten *paramagnetic relaxation enhancement* Effekt. Dieser Effekt verursacht eine starke Verbreiterung der Signale, die bis zu einer vollständigen Signalauslöschung gehen kann.¹⁰⁷

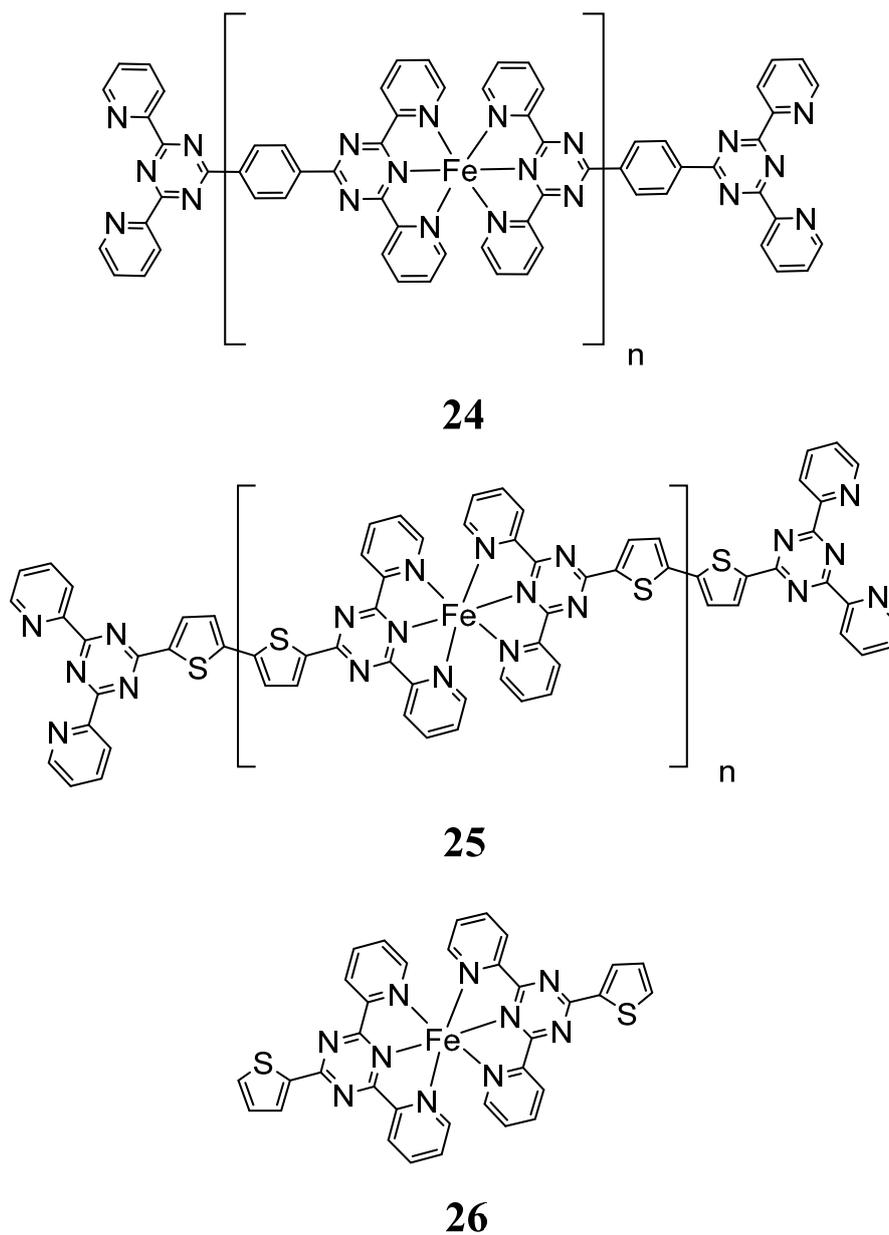


Abbildung 30: Mögliche DPT-Komplexe mit unterschiedlichen Liganden. Die vorhandenen Acetatgegenionen wurden auf Grund der besseren Übersichtlichkeit weglassen.

Andere Analysemethoden wie ESI-MS brachten ebenfalls keine Aufklärung über die Polymerstruktur. Die grüne Farbe von **25** ist bemerkenswert, da Fe(II)-Komplexe mit DPT und TPY im Normalfall eine intensive blaue bis violette Farbe besitzen, die durch den MLCT-Übergang hervorgerufen wird. Um die Ursache dieser Farbänderung zu verstehen, wurden UV-Vis-Messungen mit **25** und **26** durchgeführt (siehe Abbildung 31). Fe-DPT-Dithiophen-DPT **25** zeigt eine dunkelgrüne Farbe. Im Vergleich zum intensiven Blau von Fe-DPT-Thiophen **26** wird die Absorption durch Dithiophen im Liganden verschoben.

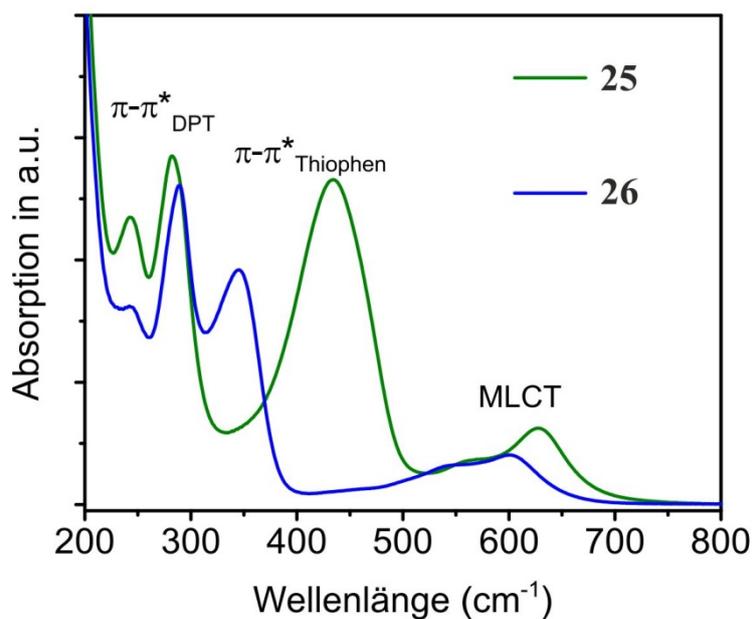


Abbildung 31: UV-Vis Spektren der Fe(II)-Komplexe von DPT-Dithiophen-DPT **25** und DPT-Thiophen **26** in EtOH. Durch den Bithiophenspacer wird die MLCT-Absorptionsbande von **25** zu höheren Wellenzahlen verschoben.

Die Verschiebung der MLCT-Bande von 600 auf 640 nm lässt sich durch die vorhandene Konjugation des Bithiophens in **25** erklären. Der HOMO-LUMO Abstand wird geringer und die absorbierte Wellenlänge wird zu höheren Wellenzahlen verschoben. Dies verursacht die grüne Farbe von Fe(II)-DPT-Dithiophen-DPT **25**.

Zusammenfassung DPT-Liganden

Im ersten Teil der Arbeit wurde ein Syntheseweg für mono- und ditope DPT-Liganden entwickelt. DPT-NaO **12b** wird durch eine modifizierte Synthese mit 60 % Ausbeute synthetisiert. Der für die Kupplungen zentrale Baustein DPT-Cl **13** kann über eine aromatische Substitution von DPT-NaO in 70 % Ausbeute dargestellt werden. Mittels Stillekupplung in refluxierendem Toluol kann über DPT-Cl **13** eine große Bandbreite an verschiedenen Liganden dargestellt werden. Die Ausbeuten liegen zwischen 32 und 70 % und übertreffen damit literaturbekannte Synthesen, die auf der Trimerisierung von Nitrilen beruhen. Durch die gute Verfügbarkeit von Stannylen besitzt der entwickelte Syntheseweg eine hohe Flexibilität. Die Produkte können leicht isoliert und durch simples Waschen aufgereinigt werden. Durch den Einbau von Thiophen können sowohl die Absorption- als auch die Emissionseigenschaften gezielt beeinflusst werden. Die Absorption wird durch den Einbau von Thiophen bathochrom verschoben. Die Verschiebung kann zudem durch die Länge der Thiophenkette gezielt verändert werden. Der Einbau von Thiopheneinheiten in das DPT-Molekül führt zudem bei **20-23** zu einer Fluoreszenz. DPT-Dithiophen-DPT **21** zeigt mit einer Quantenausbeute von 60 % den höchsten Wert. Die Fluoreszenzlebensdauern aller Moleküle liegen im Nanosekundenbereich. Die dargestellten MEPE zeigen je nach Ligand eine intensiv blaue oder grüne Farbe. Die Polymerstruktur wurde mittels NMR, Massenspektroskopie und Leitfähigkeitstitrationsen untersucht, konnte jedoch nicht vollständig aufgeklärt werden.

Summary dpt-ligands

The first part of the thesis shows the development of a synthesis route for mono- and ditopic DPT based ligands. The precursor DPT-NaO **11b** is synthesized in a 60 % yield via a modified procedure. DPT-Cl **13** is prepared by an aromatic substitution of DPT-NaO in 70 % yield. DPT-Cl is essential for the cross coupling. By using it in a Stille cross coupling, a broad variety of ligands is available. The yields vary between 32 and 70 % and exceed the yields of reported procedures, which involve trimerisation of nitriles. Products can be easily isolated and the work-up is simple involving just washing. The introduction of thiophene spacers influences the absorption as well as the emission properties. Incorporation of thiophene results in a red-shifted absorbance related to the delocalization of the π -system. Furthermore the corresponding molecules **18-21** show a luminescence to 550 nm with nanosecond lifetimes. The fluorescence can be tuned by the number of incorporated polythiophene spacers between dpt units. MEPE with DPT based ligands show due to MLCT an intensive blue or green colour. The polymers were examined by NMR, mass spectroscopy and titration. It was not possible to characterize the full structure.

Experimentaltteil

Allgemeine Arbeits- und Messtechniken

^1H -NMR Spektren wurden an einem Fourier 300 Spektrometer mit einer Anregungsfrequenz von 300.1 MHz bzw. an einem Bruker AV400 (beide Geräte Bruker BioSpin AG) mit einer Anregungsfrequenz von 400.1 MHz aufgenommen. Als Locksubstanz wurden deuteriertes Chloroform CDCl_3 (interner Standard 7.26 ppm) oder deuteriertes DMSO (interner Standard 2.50 ppm) eingesetzt. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Signale wurden neben der Analyse der Spinaufspaltung und der Kopplungen durch zweidimensionale Experimente [$^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY, ^1H - ^1H -NOESY, $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -COSY (HMQC bzw. HSQC)] zugeordnet.

^{13}C -NMR Spektren wurden an einem Fourier 300 Spektrometer mit einer Anregungsfrequenz von 75.5 MHz bzw. an einem Bruker AV400 (beide Geräte Bruker BioSpin AG) mit einer Anregungsfrequenz von 100 MHz aufgenommen. Als Locksubstanz wurde deuteriertes Chloroform CDCl_3 (interner Standard 77.16 ppm) oder deuteriertes DMSO (interner Standard 39.52 ppm) eingesetzt. Alle ^{13}C -Spektren wurden ^1H -Breitbandentkoppelt aufgenommen. Die Signale wurden den jeweiligen Atomen durch DEPT-135 Experimente und zweidimensionale Experimente [$^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -COSY (HMQC bzw. HSQC)] zugeordnet. Die NMR-Spektren wurden mit der Software ACD/NMR Processor Academic Edition der Firma Advanced Chemistry Development Inc. ausgewertet.

Infrarotspektren wurden mit einem FT/IR-4100 Spektrometer (Jasco Corporation) aufgenommen. Die Proben wurden als KBr-Presslinge in Transmission bei RT gemessen.

ESI-MS wurden mit einem MicroTOF Focus II (Bruker Daltonics) im positiven-Ionenmodus am Institut für organische Chemie der Universität Würzburg aufgenommen.

Elementaranalysen wurden an einem VarioMicro der Firma Elementar am Institut für anorganische Chemie durchgeführt.

Die UV-Vis-Spektren wurden an einem Varian Cary 50 UV-Vis-NIR Spectrophotometer aufgenommen. Die Proben wurden bei RT in dem angegebenen Lösungsmittel in einer Quarzküvette (10 mm, QS-Küvette, Hellma) gemessen.

Die Fluoreszenzspektren wurden an einem JASCO FP-8300 Spektrophotometer aufgenommen. Die Proben wurden bei RT in entgastem CH₂Cl₂ in einer Quarzküvette (10 mm, QS-Küvette, Hellma) gemessen. Die relativen Quantenausbeuten wurden bei RT bestimmt. Für die Messungen wurde die Methode nach *Fery-Ferguson* angewandt.¹⁰⁸ Für **18** wurde Cumarin 2 in entgastem CH₂Cl₂ mit einer Quantenausbeute von 0.68 als Standard eingesetzt.¹⁰⁹ Für **19-21** wurde Cumarin 6 in entgastem CH₂Cl₂ mit einer Quantenausbeute von 0.78 als Standard eingesetzt.¹⁰⁹

Die Fluoreszenzlebensdauer wurde an einem Edinburgh Instruments FLS 980 Fluoreszenzlebensdauer Spektrometer am Institut für organische Chemie der Universität Würzburg im AK Lambert gemessen.

Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) wurden an einer Netzsch DSC 203 F1 Phoenix durchgeführt. Die Proben wurden in Aluminiumtiegel mit perforiertem Deckel eingewogen. Die Messungen wurden unter synthetischer Luft (Fließgeschwindigkeit 1.2 l/h) in einem Temperaturbereich von 20 bis 300 °C mit einer Heizrate von 10 K/min aufgenommen.

Die Schmelzpunkte der einzelnen Verbindungen wurden an einem Schmelzpunktmessgerät KSP1N der Firma Krüss bestimmt.

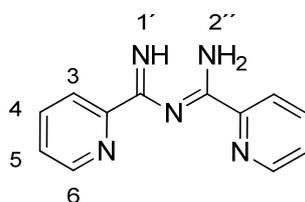
Pulverdiffraktogramme wurden in Transmission von 5 – 40° (2θ) mit einem STOE Stadi P Pulverdiffraktometer mit linearem PSD (Stoe & Cie, Cu K_{α1}, Ge-Monochromator) aufgenommen.

Die Kristallstrukturen wurden an der Université de Montréal (Kanada) von Frau Mihalea Cibian aufgenommen und ausgewertet. Sie wurden am Cambridge Crystallographic Data Centre mit den Nummer CCDC 1014477 für **12b** und CCDC 1014478 für **12c** hinterlegt

Synthese und Charakterisierung

Alle verwendeten Chemikalien, inklusive der Stannyle, wurden von Sigma-Aldrich, TCI Deutschland AG oder Carl Roth bezogen und wurden, soweit nicht anders erwähnt, ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

Synthese von **11**



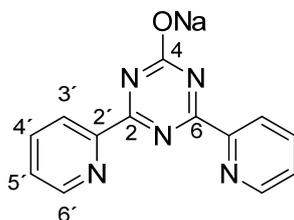
Das Nebenprodukt **11** wurde bei einer Reaktion analog zu **12b** erhalten. Die Reaktionstemperatur wurde hierbei auf 120 °C erhöht.

Ausbeute 6 % (farbloser Feststoff)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 300 MHz, δ): 11.26 (br, $\text{H}_{1'}$), 9.82 (br, $2\text{H}_{2'}$), 8.72 (d, $J=4.6$ Hz, 2H_6), 8.56 (d, $J=7.8$ Hz, 2H_3), 8.02 (td, $J=7.7, 1.7$ Hz, 2H_4), 7.58 (ddd, $J=7.5, 4.7, 1.2$ Hz, 2H_5) ppm.

HRMS (ESI): m/z : berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_5$: 226.109 [M^++H] gefunden 226.111.

Synthese von **12b** in Anlehnung an *Wieprecht*⁷⁶



In einem 500 ml Einhalskolben wurden 7.50 g (0.125 mol) Harnstoff in 100 ml getrocknetem DMSO gelöst. 6.00 g (0.150 mol) Natriumhydrid (60% Suspension in Paraffinöl) wurden langsam hinzugegeben und die entstehende Mischung bei RT unter Schutzgas für 2 h gerührt. Anschließend wurden 26.02 g (0.250 mol) 2-Cyanopyridin zu der grauen Dispersion gegeben. Die Mischung wurde 21 h bei 75 °C gerührt. Die entstandene schwarze Reaktionsmischung wurde auf RT abgekühlt und auf eine 100 ml Eis-Wasser Mischung geschüttet. Die so erhaltene Suspension wurde mittels 1M H₂SO₄ vorsichtig neutralisiert. Das Rohprodukt wurde abfiltriert und mit Aceton nachgewaschen. Der entstehende farblose Feststoff wurde ohne weitere Aufarbeitung verwendet, kann aber aus Wasser umkristallisiert werden.

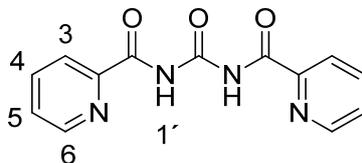
Ausbeute 68 % (farbloser Feststoff)

¹H-NMR (DMSO-d₆, 300 MHz, δ): 8.59 (dd, J= 4.7, 0.8 Hz, 2H_{6'}), 8.42 (dd, J= 7.9 Hz, 2H_{3'}), 7.97 (td, J= 7.7, 1.7 Hz, 2H_{4'}), 7.51 (ddd, J= 7.5, 4.7, 1.2 Hz, 2H_{5'}) ppm.

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 75 MHz, δ): 170.51 (C_{2,6}), 169.42 (C₄), 156.15 (C_{2'}), 150.05(C_{6'}), 138.23(C_{4'}), 126.35 (C_{5'}), 123.59 (C_{3'}) ppm.

HRMS (ESI): m/z: berechnet für C₁₃H₁₀N₅O: 252.08799 [M⁺+H] gefunden 252.08816.

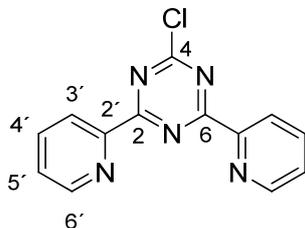
FT-IR (KBr): 1540, 1375 cm⁻¹ (Triazin).

Synthese von **12c**

Etwa 10 mg **12b** wurden in 2 ml Chloroform/MeOH gelöst und mittels Diffusion von Diethylether umkristallisiert. Das verschlossene Gläschen stand mehrere Monate bei RT im Abzug. Die entstandenen farblosen Kristalle wurden abfiltriert und bei RT getrocknet.

Ausbeute: 90 % (farblose Kristalle)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz, δ): 11.85 (s, 2H, $\text{H}_{1'}$), 8.77 (dd, $J=7.9$ Hz, 2H, H_6), 8.20 (dd, $J=7.7, 1.7$ Hz, 2H, H_3), 8.12 (ddd, $J=7.5, 4.7, 1.2$ Hz, 2H, H_4), 7.77 (ddd, $J=7.5, 4.7, 1.2$ Hz, 2H, H_5) ppm.

Synthese von **13**

85 ml frisch destilliertes Thionylchlorid wurden unter Argonatmosphäre in einem 100 ml Schlenkkolben zu 3.50 g (13.9 mmol) DPT-ONa **12b** gegeben. Die Reaktion wurde 18 h unter Reflux gerührt. Anschließend wurde das Thionylchlorid abdestilliert. Um überschüssiges Thionylchlorid vollständig zu entfernen, wurde der erhaltene Feststoff wieder in 60 ml Toluol aufgenommen und wieder ins Trockene destilliert. Dieser Prozess wurde zweimal wiederholt. Der farblose Rückstand wurde in 60 ml Chloroform suspendiert und 4.40 ml (3.34 g, 25.8 mmol) Hünigbase wurden tropfenweise hinzugegeben. Die orange Lösung wurde dreimal mit je 150 ml eines pH-neutralen Phosphatpuffers und einmal mit 60 ml gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel entfernt.

Ausbeute 65 % (hellbrauner Feststoff).

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, δ): 8.88 (dd, J=4.6, 0.9 Hz, 2H, H_{6'}), 8.68 (d, J=7.9 Hz, 2H, H_{3'}), 7.90 (td, J=7.8, 1.8 Hz, 2H, H_{4'}), 7.50 (ddd, 7.5, 4.8, 1.1 Hz, 2H, H_{5'}) ppm;

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz, δ): 173.65 (C_{2,6}), 172.98 (C₄), 151.63 (C₂), 150.83 (C_{6'}), 137.36 (C_{4'}), 127.27 (C_{5'}), 125.55 (C_{3'}) ppm.

ESI-MS m/z: [M+H] 270.0, 272.0 [2M+Na] 561.1, 562.1, 563.1, 564.1.

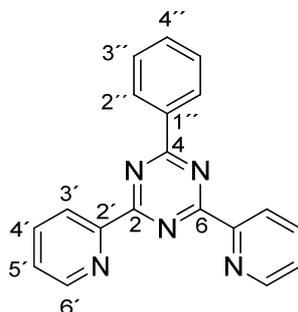
EA: Anal. ber. für C₁₃H₈N₅Cl: C, 57.90; H, 2.99; N, 25.97. Gefunden: C, 57.45; H, 3.29; N, 25.00.

FT-IR (KBr): 1541, 1370 cm⁻¹ (Triazin).

Allgemeine Synthesevorschrift für die monotopen DPT-Liganden **15**, **17** und **18**:

1.00 g (3.71 mmol) DPT-Cl **13**, die entsprechende Menge des jeweiligen Tributylstannyl Bu_3SnR (4.45 mmol) und 0.200 g (0.17 mmol) Tetrakistriphenylphosphinpalladium $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ wurden in 40 ml Toluol unter Argonatmosphäre für 18 h bei 100 °C (Ölbad) erhitzt. Die Mischung wurde auf RT abgekühlt, dann 30 ml 1M NaOH hinzugegeben. Das entstehende zweiphasige Gemisch wurde für 1 h gerührt, um die Zinnverbindungen zu entfernen.⁹³ Die zwei Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit Chloroform (3x30 ml) extrahiert. Die kombinierten organischen Phasen wurden mit 1M NaOH und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet, gefiltert und Toluol/Hexan am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde mit Toluol, Hexan und Diethylether gewaschen.

DPT-Ph 15



Ausbeute 70 % (farbloser Feststoff)

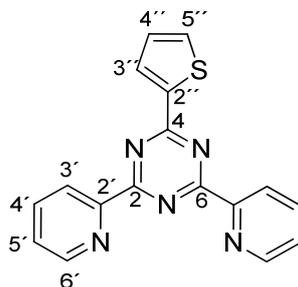
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, δ): 8.97 (ddd, $J=4.8, 1.7, 0.8$ Hz, 2H, $\text{H}_{6'}$), 8.82 (m, 4H, $\text{H}_{3',2''}$), 7.96 (td, $J=7.7, 1.8$ Hz, 2H, $\text{H}_{4'}$), 7.58 (m, 5 $\text{H}_{5',3'',4''}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz, δ): 173.02 ($\text{C}_{2,6}$), 171.74 (C_4), 153.54 ($\text{C}_{2'}$), 150.53 ($\text{C}_{6'}$), 137.01 ($\text{C}_{4'}$), 135.41 ($\text{C}_{1''}$), 133.05 ($\text{C}_{4''}$), 129.52 ($\text{C}_{2''}$), 128.90 ($\text{C}_{3''}$), 126.58 ($\text{C}_{5'}$), 125.08 ($\text{C}_{3'}$) ppm.

HRMS (ESI): m/z : berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_5$: 312.12437 [M^+H] gefunden 312.12451.

EA: Anal. Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_5$: C, 73.30; H, 4.21; N, 22.24. Gefunden: C, 72.69; H, 4.16; N, 22.49.

FT-IR (KBr): 1525, 1365 cm^{-1} (Triazin).

DPT-Thionyl **17**

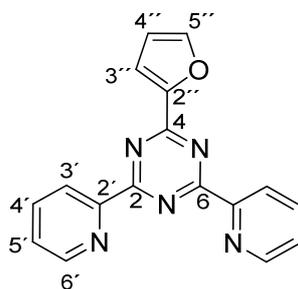
Ausbeute 58 % (hellbrauner Feststoff)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, δ): 8.93 (ddd, $J=4.8, 1.8, 1.0$ Hz, 2H, $\text{H}_{6'}$), 8.77 (ddd, $J=7.8$ Hz, 1.3, 1.0 Hz, 2H, $\text{H}_{3'}$), 8.48 (dd, $J=3.8, 1.3$ Hz, 1H, $\text{H}_{3''}$), 7.95 (ddd, 7.5, 4.8, 1.0 Hz, 2H, $\text{H}_{4'}$), 7.69 (dd, $J=4.9, 1.3$ Hz, 2H, $\text{H}_{5''}$), 7.54 (ddd, $J=7.5, 4.8, 1.3$ Hz, 2H, $\text{H}_{5'}$), 7.26 (t, $J=4.2$, 2H, $\text{H}_{4''}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, δ): 171.3 ($\text{C}_{2,6}$), 168.89 (C_4), 152.95 (C_2), 150.19 (C_6), 141.01 ($\text{C}_{2''}$), 137.13 (C_4'), 133.07 ($\text{C}_{5''}$), 132.57 ($\text{C}_{3''}$), 128.67 ($\text{C}_{4''}$), 126.45 ($\text{C}_{5'}$), 124.84 ($\text{C}_{3'}$) ppm.

HRMS (ESI): m/z : berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{N}_5\text{S}$: 318.08017 [M^+H] gefunden 318.08149.

FT-IR (KBr): 1522, 1373 cm^{-1} (Triazin).

DPT-Furanyl **18**

Ausbeute 36 % (hellbrauner Feststoff)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, δ): 8.94 (ddd, $J=4.2$, 2H, $\text{H}_{6'}$), 8.77 (ddd, $J=8.1$ Hz, 2H, $\text{H}_{3'}$), 7.95 (ddd, 8.3, 7.8, 1.8 Hz, 2H, $\text{H}_{4'}$), 7.83 (dd, $J=3.5$, 0.8 Hz, 1H, $\text{H}_{3''}$), 7.79 (dd, $J=1.8$, 0.9 Hz, 1H, $\text{H}_{4''}$), 7.52 (ddd, $J=7.6$, 4.7, 1.1 Hz, 2H, $\text{H}_{5'}$), 6.68 (dd, $J=3.5$, 1.8 Hz, 2H, $\text{H}_{5''}$) ppm.

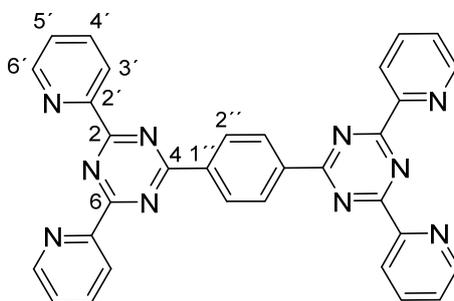
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz, δ): 171.56 ($\text{C}_{2,6}$), 165.22 (C_4), 153.13 (C_2), 150.51 ($\text{C}_{2''}$), 150.48 ($\text{C}_{6'}$), 147.27 ($\text{C}_{4''}$), 137.06 ($\text{C}_{4'}$), 126.39 (C_5), 124.90 ($\text{C}_{3'}$), 118.19 ($\text{C}_{5''}$), 112.83 ($\text{C}_{3''}$) ppm.

HRMS (ESI): m/z : berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O}$: 302.10364 [M^++H] gefunden 302.10417.

FT-IR (KBr): 1525, 1365 cm^{-1} (Triazin).

Allgemeine Synthesevorschrift für ditope DPT-Liganden **16, 19-21**.

1.00 g (3.71 mmol) DPT-Cl **13**, die entsprechende Menge des jeweiligen Tributylstannyl $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{R}$ (1.85 mmol) und 0.200 g (0.17 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ wurden in 40 ml Toluol unter Argonatmosphäre für 18 h bei 100 °C (Ölbad) erhitzt. Die Mischung wurde auf RT abgekühlt und der entstandene Feststoff abfiltriert. Der Feststoff wurde mit Toluol, heißem Hexan und Diethylether gewaschen.

DPT-1,4-Ph-DPT **16**

Ausbeute 49 % (farbloser bis hellbrauner Feststoff)

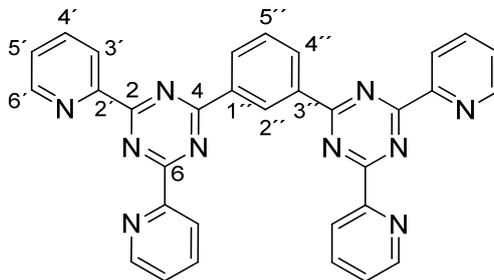
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, δ): 9.01 (s 4H, $\text{H}_{2'}$), 8.98 (ddd, $J=4.7, 1.8, 1.0$ Hz, 4H, $\text{H}_{6'}$), 8.88 (ddd, $J=7.9, 1.3, 1.0$ Hz, 4H, $\text{H}_{3'}$), 8.01 (ddd, 7.9, 7.7, 1.8 Hz, 4H, $\text{H}_{4'}$), 7.57 (ddd, $J=7.6, 4.7, 1.1$ Hz, 4H, $\text{H}_{5'}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, δ): 172.45 (C_4), 171.86 ($\text{C}_{2,6}$), 153.31 (C_2), 150.53 (C_6), 139.49 ($\text{C}_{1'}$), 137.15 ($\text{C}_{4'}$), 129.68 ($\text{C}_{2''}$), 126.47 ($\text{C}_{5'}$), 125.08 ($\text{C}_{3'}$) ppm.

ESI-MS m/z : berechnet für 545.19452 [M^+H] gefunden 545.19485.

EA: Anal. Ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{N}_{10}$: C 69.97.30; H, 3.75; N, 25.45. Gefunden: C, 70.58; H, 3.70; N, 25.72.

FT-IR (KBr): 1525, 1364 cm^{-1} (Triazin).

DPT-1,3-Ph-DPT **19**

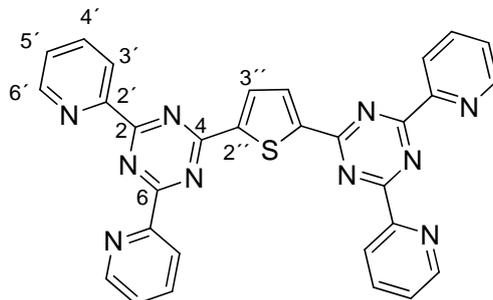
Ausbeute 32 % (hellgrauer Feststoff)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, δ): 10.19 (dd, $J=1.6, 0.3$ Hz, 1H, $\text{H}_{5''}$), 9.06 (dd, $J=7.7, 0.8$ Hz, 2H, $\text{H}_{4''}$), 8.99 (ddd, $J=4.7, 1.8, 1.0$ Hz, 4H, H_6'), 8.92 (ddd, $J=7.9, 1.3, 1.0$ Hz, 4H, H_3'), 8.00 (ddd, 7.9, 7.7, 1.8 Hz, 4H, H_4'), 7.82 (dd, $J=3.5, 0.8$ Hz, 1H, $\text{H}_{5''}$), 7.57 (ddd, $J=7.6, 4.7, 1.1$ Hz, 4H, $\text{H}_{5'}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz, δ): 172.46 (C_4), 171.75 ($\text{C}_{2,6}$), 153.30 (C_2), 150.44 (C_6), 137.11 (C_4'), 136.24 ($\text{C}_{1'',3''}$), 133.67 (C_4''), 130.39 ($\text{C}_{5''}$), 129.30 ($\text{C}_{2''}$), 126.50 (C_5'), 125.05 (C_3') ppm.

ESI-MS m/z : berechnet für 545.19452 [M^+H] gefunden 545.19482.

FT-IR (KBr): 1526, 1356 cm^{-1} (Triazin).

DPT-Thiophenyl-DPT **20**

Ausbeute 33 % (hellgrüner Feststoff)

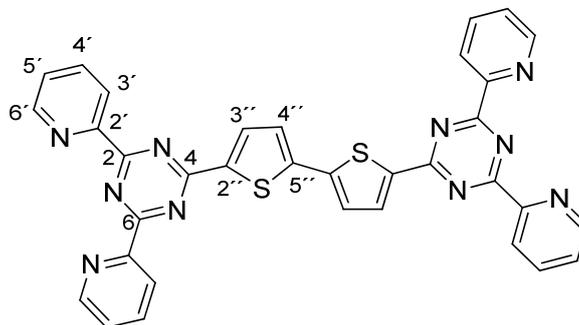
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, δ): 8.98 (ddd, $J=4.7, 1.8, 1.0$ Hz, 4H, $\text{H}_{6'}$), 8.84 (ddd, $J=7.9, 1.3, 1.0$ Hz, 4H, $\text{H}_{3'}$), 8.58 (s, 2H, $\text{H}_{3''}$), 7.99 (ddd, 7.9, 7.7, 1.8 Hz, 4H, $\text{H}_{4'}$), 7.56 (ddd, $J=7.6, 4.7, 1.1$ Hz, 4H, $\text{H}_{5'}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, δ): 171.70 ($\text{C}_{2,6}$), 168.71 (C_4), 152.87 (C_2), 150.46 (C_6), 146.89 ($\text{C}_{2''}$), 137.20 ($\text{C}_{4'}$), 133.17 ($\text{C}_{3''}$), 126.62 ($\text{C}_{5'}$), 125.13 ($\text{C}_{3'}$).

HRMS (ESI): m/z : berechnet für $\text{C}_{30}\text{H}_{19}\text{N}_{10}\text{S}$: 551.15094 [M^+H] gefunden 551.15079.

FT-IR (KBr): 1514, 1360 cm^{-1} (Triazin).

DPT-Bithiophenyl-DPT **21**



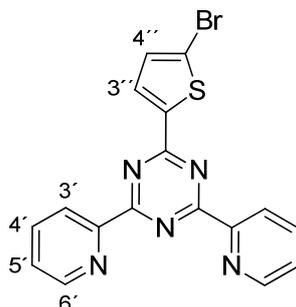
Ausbeute 55 % (gelber Feststoff)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, δ): 8.96 (ddd, $J=4.7, 1.8, 1.0$ Hz, 4H, $\text{H}_{6'}$), 8.79 (ddd, $J=7.9, 1.3, 1.0$ Hz, 4H, $\text{H}_{3'}$), 8.44 (d, $J=4.0$ Hz, 2H, $\text{H}_{3''}$), 7.97 (ddd, 7.9, 7.7, 1.8 Hz, 4H, $\text{H}_{4'}$), 7.54 (m, 6H, $\text{H}_{5',4''}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, δ): 171.56 ($\text{C}_{2,6}$), 168.65 (C_4), 153.12 ($\text{C}_{2'}$), 150.50 ($\text{C}_{6'}$), 143.82 ($\text{C}_{2''}$), 140.85 ($\text{C}_{5''}$), 137.05 ($\text{C}_{4'}$), 133.60 ($\text{C}_{3''}$), 126.40 ($\text{C}_{5'}$), 126.36 ($\text{C}_{4''}$), 125.00 ($\text{C}_{3'}$) ppm.

HRMS (ESI): m/z : berechnet für $\text{C}_{34}\text{H}_{21}\text{N}_{10}\text{S}_2$: 633.13866 [M^++H] gefunden 633.13828.

FT-IR (KBr): 1514, 1373 cm^{-1} (Triazin).

Synthese von **17b**

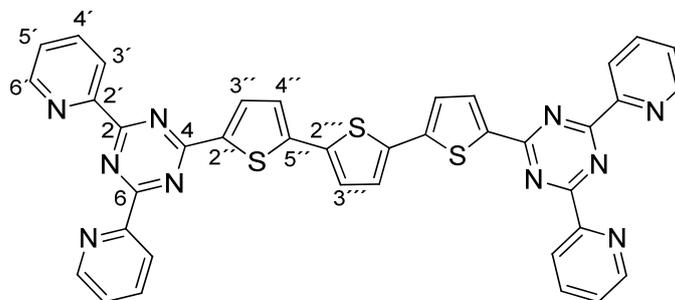
17a (0.500 g, 1.58 mmol) wurden in einem 25 ml Einhalskolben in 10 ml Eisessig gelöst. *N*-Bromsuccinimid (0.310 g, 1.73 mmol) wurde zu der klaren Lösung gegeben und bei 40 °C für vier Tage unter Lichtausschluss gerührt. Die entstehende grüne Suspension wurde tropfenweise mit gesättigter NaHCO₃-Lösung neutralisiert und mit DCM (4x25ml) extrahiert. Die kombinierten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und einrotiert. Das Produkt wurde ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

Ausbeute 49 % (beiger Feststoff)

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, δ): 8.94 (dd, J=4.6, 0.9 Hz, 2H), 8.73 (d, J=7.9 Hz, 2H), 8.27 (s, 1H, H), 8.16 (td, J=7.8, 1.8 Hz, 2H), 7.74 (ddd, 7.5, 4.8, 1.1 Hz, 2H), 7.55 (s, 1H, H) ppm.

Synthese von **22** und **23**: Siehe allgemeines Syntheschema für ditope DPT, aber DPT-Cl **13** wird durch **17b** ersetzt.

DPT-Trithiophenyl-DPT **22**



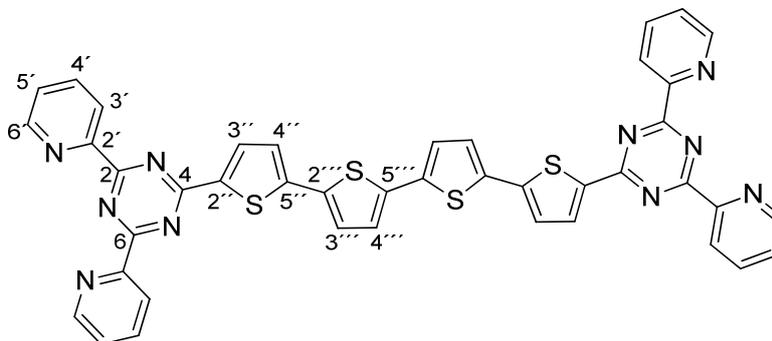
Ausbeute 33 % (dunkelroter Feststoff).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, δ): 8.97 (d, $J=4.1$, 4H, $\text{H}_{6'}$), 8.78 (d, $J=7.8$ Hz, 4H, $\text{H}_{3'}$), 8.42 (d, $J=4.1$, 2H, $\text{H}_{3''}$), 7.98 (t, $J=7.1$ Hz, 4H, $\text{H}_{4'}$), 7.56 (dd, $J=6.7, 5$, 4H, $\text{H}_{5'}$), 7.38 (s, 2H, $\text{H}_{4''}$), 7.38 (d, $J=4.1$, 2H, $\text{H}_{3'''}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, δ): 171.51 ($\text{C}_{2,6}$), 168.65 (C_4), 153.05 ($\text{C}_{2'}$), 150.35 ($\text{C}_{6'}$), 143.95 ($\text{C}_{2''}$), 139.61 ($\text{C}_{5''}$), 137.21 ($\text{C}_{2'''}$), 137.06 ($\text{C}_{4'}$), 133.58 ($\text{C}_{4''}$) 126.41 ($\text{C}_{5'}$), 126.18 ($\text{C}_{3''}$), 125.29 ($\text{C}_{3'''}$) 124.93 ($\text{C}_{3'}$) ppm.

HRMS (ESI): m/z : berechnet für $\text{C}_{38}\text{H}_{23}\text{N}_{10}\text{S}_3$: 715. 12638 [M^+H] gefunden 715.12666.

FT-IR (KBr): 1573, 1371 cm^{-1} (Triazin).

DPT-Quaterthiophenyl-DPT **23**

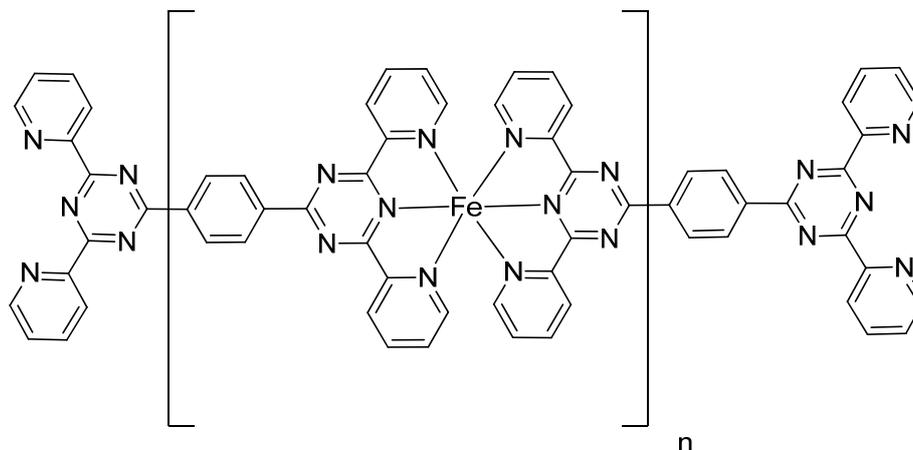
Ausbeute 73 % (dunkelroter Feststoff).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, δ): 8.95 (d, $J=4.1$, 4H, $\text{H}_{6'}$), 8.79 (d, $J=7.8$ Hz, 4H, $\text{H}_{3'}$), 8.40 (d, $J=4.1$, 2H, $\text{H}_{3''}$), 7.97 (t, $J=7.1$ Hz, 4H, $\text{H}_{4'}$), 7.53 (dd, $J=6.7, 5$, 4H, $\text{H}_{5'}$), 7.33 (d, $J=3.9$, 4H, $\text{H}_{3'''}$, $\text{H}_{4'''}$), 7.21 (d, $J=4.1$, 2H, $\text{H}_{4''}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, δ): 171.46 ($\text{C}_{2,6}$), 171.14 (C_4), 153.21 ($\text{C}_{2'}$), 150.48 ($\text{C}_{6'}$), 139.33 ($\text{C}_{2''}$), 137.27 ($\text{C}_{2'''}$), 137.02 ($\text{C}_{4'}$), 136.16 ($\text{C}_{5''}$), 133.66 ($\text{C}_{4''}$), 126.33 ($\text{C}_{5'}$), 126.12 ($\text{C}_{3''}$), 124.95 ($\text{C}_{3'''}$, $\text{C}_{4'''}$), 124.40 ($\text{C}_{3'}$) ppm.

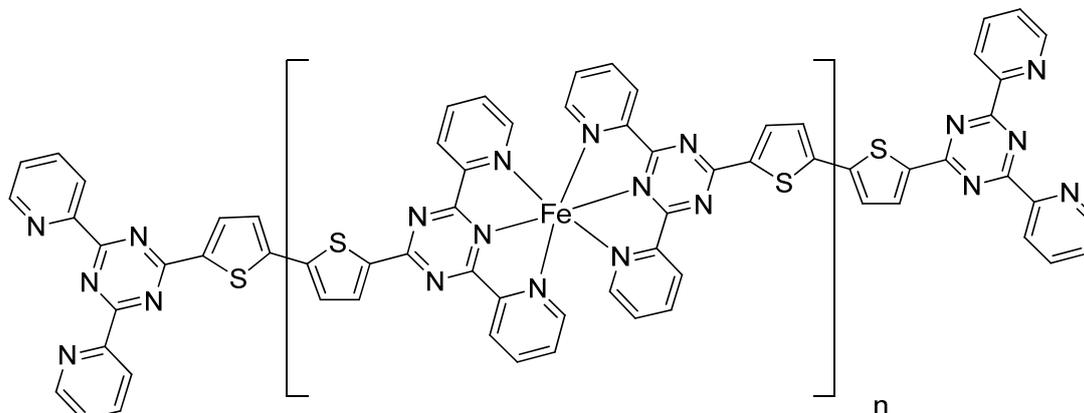
HRMS (ESI): m/z : berechnet für $\text{C}_{42}\text{H}_{25}\text{N}_{10}\text{S}_4$: 797.11410 [M^++H] gefunden 797.11385.

FT-IR (KBr): 1509, 1371 cm^{-1} (Triazin).

Fe-DPT-1,4-Ph-DPT **24**

500 mg (0.79 mmol) DPT-1,4-Ph-DPT **16** wurden in 50 ml 75 % Essigsäure gelöst. Zusätzlich wurden unter Schutzgas 44 mg (0.79 mmol) Eisenpulver in 50 ml Eisessig auf Reflux erhitzt. Die entstehende, klare Eisenacetatlösung wurde auf RT abgekühlt und der gelöste Ligand **16** wurde hinzugegeben. Die entstandene dunkelgrüne Suspension wurde noch 1h unter Schutzgas gerührt und anschließend das Lösungsmittel mittels Gefriertrocknung entfernt.

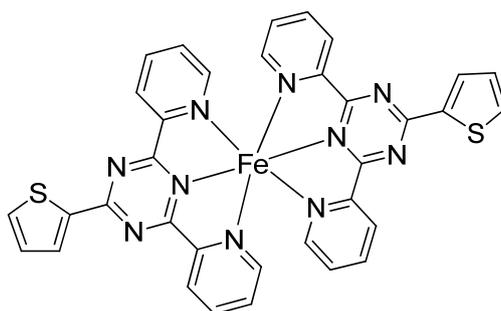
Ausbeute 73 % (dunkelblauer Feststoff)

Fe-DPT-Dithiophen-DPT **25**

500 mg (0.79 mmol) DPT-Bithiophenyl-DPT **21** wurden in 50 ml 75 % Essigsäure gelöst. Zusätzlich wurden unter Schutzgas 44 mg (0.79 mmol) Eisenpulver in 50 ml Eisessig auf Reflux erhitzt. Die entstehende, klare Eisenacetatlösung wurde auf RT abgekühlt und der gelöste Ligand **21** wurde hinzugegeben. Die entstandene dunkelgrüne Suspension wurde noch 1h unter Schutzgas gerührt und anschließend das Lösungsmittel mittels Gefriertrocknung entfernt.

Ausbeute 87 % (dunkelgrüner Feststoff)

Fe- DPT-Thiophen **26**



500 mg (1.58 mmol) DPT-Thiophenyl **17** wurden in 50 ml 75 % Essigsäure gelöst.

Zusätzlich wurden unter Schutzgas 44 mg (0.79 mmol) Eisenpulver in 50 ml Eisessig auf Reflux erhitzt. Die entstehende, klare Eisenacetatlösung wurde auf RT abgekühlt und **17** in Essigsäure gelöst hinzugegeben. Die entstandene blaue Suspension wurde noch 1h unter Schutzgas gerührt und anschließend das Lösungsmittel mittels Gefriertrocknung entfernt.

Ausbeute 85 % (blauer Feststoff)

Die Anwendung von MEPE in elektrorheologischen Flüssigkeiten

Grundlagen elektrorheologische Flüssigkeiten

Im zweiten Teil der Arbeit wird die Verwendung von MEPE in elektrorheologischen Flüssigkeiten (ERF) beschrieben. Bevor die elektrorheologischen Eigenschaften diskutiert werden können, werden zunächst der Mechanismus und der Aufbau einer ERF erläutert.

Der elektrorheologische Effekt beschreibt die reversible Änderung der Viskosität bei Anlegen eines elektrischen Feldes.¹¹⁰ Diese Viskositätsänderung geschieht innerhalb von wenigen Millisekunden. Bewirkt das elektrische Feld eine Erhöhung der Viskosität spricht man von einem positiven ER-Effekt, verringert sich dagegen die Viskosität spricht man von einem negativen ER-Effekt. Wird die Viskosität zusätzlich noch durch sichtbares Licht verändert, liegt ein Photo-ER-Effekt vor. ERFs gehören zu den sogenannten Smart Materials. Diese Materialien zeichnen sich durch responsive Materialeigenschaften aus; die Eigenschaften lassen sich also gezielt durch externe Stimuli wie Temperatur oder ein elektrisches Feld verändern. Durch die schaltbare Viskosität können ERFs in Kombination mit einem Sensor als elektrisch-mechanische Schnittstelle eingesetzt werden. Sie können in Systemen verwendet werden, in denen eine große Kraft mit geringer elektrischer Leistung übertragen werden soll. Insbesondere werden Anwendungen wie Dämpfer, Ventile oder Kupplung beschrieben.¹¹¹

Aufbau

ERFs bestehen im Allgemeinen aus 0.1 -50 μm großen Partikeln^{II}, die in einer nichtleitenden Flüssigkeit dispergiert sind.¹¹⁰ Zusätzlich können Additive wie Wasser oder Tenside zugesetzt werden, um den ER-Effekt zu verstärken oder die Sedimentationsstabilität zu verbessern. Wie in Abbildung 32 zu sehen ist, können anorganische und organische Materialien als aktive Substanz verwendet werden. In der Literatur wird der Effekt auch bei verschiedenen Polymeren beschrieben.

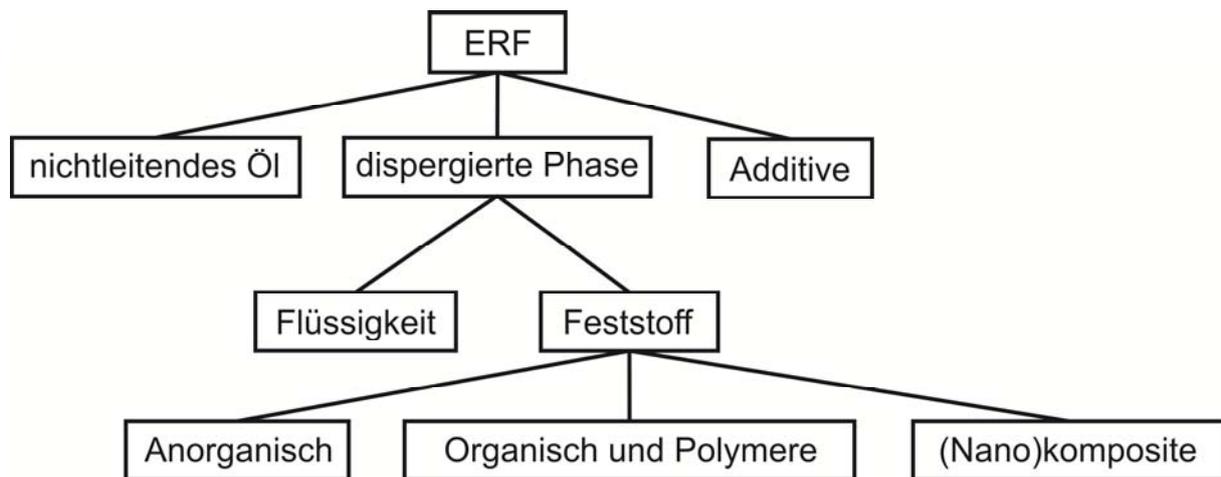


Abbildung 32: Klassifikation der einzelnen Komponenten einer ERF.

Polymere mit einem konjugierten π -System zeigen einen ausgeprägten elektrorheologischen Effekt. So sind Polyanilin, Polypyrrol und Polythiophen, auf Grund ihrer Polarisierbarkeit ER-aktiv. Aber auch Polymere mit polarisierbaren Seitengruppen wie Hydroxylen oder Aminen können in ERFs verwendet werden. Stärke, Dextrane oder Polyacrylnitril sind Beispiele für solche Materialien. Dazu zeigen nahezu alle Polyelektrolyte einen ER-Effekt. Polymere in ERFs besitzen Vorteile wie den geringen Erosionsverschleiß oder die gute Dispergierbarkeit, aber hohe Stromdichten und der im Allgemeinen eher schwache ER-Effekt machen den Einsatz von anorganischen Materialien nötig. Verschiedene anorganischen Substanzen können in ERFs verwendet werden. Neben Metalloxiden wie Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , MgO oder ZnO zeigen auch Aluminumsilikate auf Grund ihrer hohen Dielektrizitätskonstanten einen

^{II} Die ebenfalls bekannten homogenen flüssig-flüssig ERFs sollen an dieser Stelle nicht unerwähnt bleiben. Für eine detaillierte Beschreibung sei auf die entsprechende Literatur verwiesen.¹¹²

ausgeprägten ER-Effekt.^{110,113} In der Literatur werden vor allem ERFs auf der Basis von Zeolithen¹¹⁴, mesoporösen Kieselsäuren¹¹⁵ oder Schichtsilikaten^{116,117} beschrieben. Die in diesen Materialien auftretende Porosität macht zudem eine Interkalierung von anderen ER-aktiven Substanzen möglich. Die so entstehenden Komposite kombinieren die positiven Eigenschaften von Polymeren mit den anorganischen Trägersubstanzen.

Mechanismus

Der Mechanismus, der die Viskositätsänderung bewirkt, ist seit der Entdeckung des ER-Effekts durch *Willis M. Winslow* Gegenstand der Forschung.¹¹⁸ Es wurde immer wieder versucht ein allgemeingültiges Modell zu finden, das die rheologischen Eigenschaften im Feld vorhersehen und berechnen kann. Im Laufe der letzten Jahrzehnte wurden unterschiedliche Modelle entwickelt. *Winslow* selber erklärte die Viskositätsänderung durch die ausgebildete faserartige Struktur, die bei Anlegen eines elektrischen Feldes im Mikroskop erkennbar ist. Die eigentliche Ursache für die Bildung der in der Literatur als Fasern, Ketten oder Säulen bezeichneten Struktur, konnte zunächst nicht erklärt werden. Nachfolgende Modelle versuchten diese Mikrostruktur durch die Ausbildung von elektrischen Doppelschichten¹¹⁹ oder Wasserbrücken¹²⁰ zwischen den Partikeln zu erklären. Diese Modelle können jedoch weder den Effekt von wasserfreien ERFs noch die unterschiedlich starke Ausprägung des Effekts bei unterschiedlichen Materialien erklären. Die Bildung der Faserstruktur kann über eine Polarisation der dispergierten Partikel erklärt werden. Wird ein Partikel in einem elektrischen Feld polarisiert, können verschiedene Polarisationsmechanismen auftreten: Elektronische Polarisation, ionische Polarisation Orientierungs-Polarisation und Raumladung-Polarisation.¹²¹ Die unterschiedlichen Mechanismen sind in Abbildung 33 schematisch dargestellt. Die Nomenklatur für die jeweilige Polarisation variiert in der Literatur, aber die zu Grunde liegende Mechanismen bleiben gleich. Die vier Polarisationsmechanismen treten bei jeweils unterschiedlichen Frequenzen auf. Die elektronische Polarisation beschreibt eine Verschiebung bzw. Deformation der Elektronenhülle. Auf diese Weise wird ein Dipol induziert. Die elektronische Polarisation tritt bei hohen Frequenzen zwischen 10^{14} und 10^{15} Hz auf. Bei einem Material mit ionischer Bindung (z. B. NaCl) bewirkt ein elektrisches Feld eine Auslenkung der Kationen und Anionen im Gitter. Diese Auslenkung führt zu einem induzierten Dipol. Die ionische Polarisation tritt auf Grund der höheren Ionenmasse bei niedrigen Frequenzen zwischen 10^{11} und 10^{13} Hz auf. Werden permanente Dipole wie z. B. Wasser bei Anlegen eines E-Feldes ausgelenkt spricht man von Orientierungspolarisation. Dieser Polarisationsmechanismus tritt bei geringeren Frequenzen auf. Typisch ist ein breiter Frequenzbereich zwischen 10^{10} und 10^{-2} Hz. Bei Materialien, in denen elektrisch leitfähige Bereiche und isolierende Bereiche räumlich getrennt voneinander vorliegen, kommt es bei

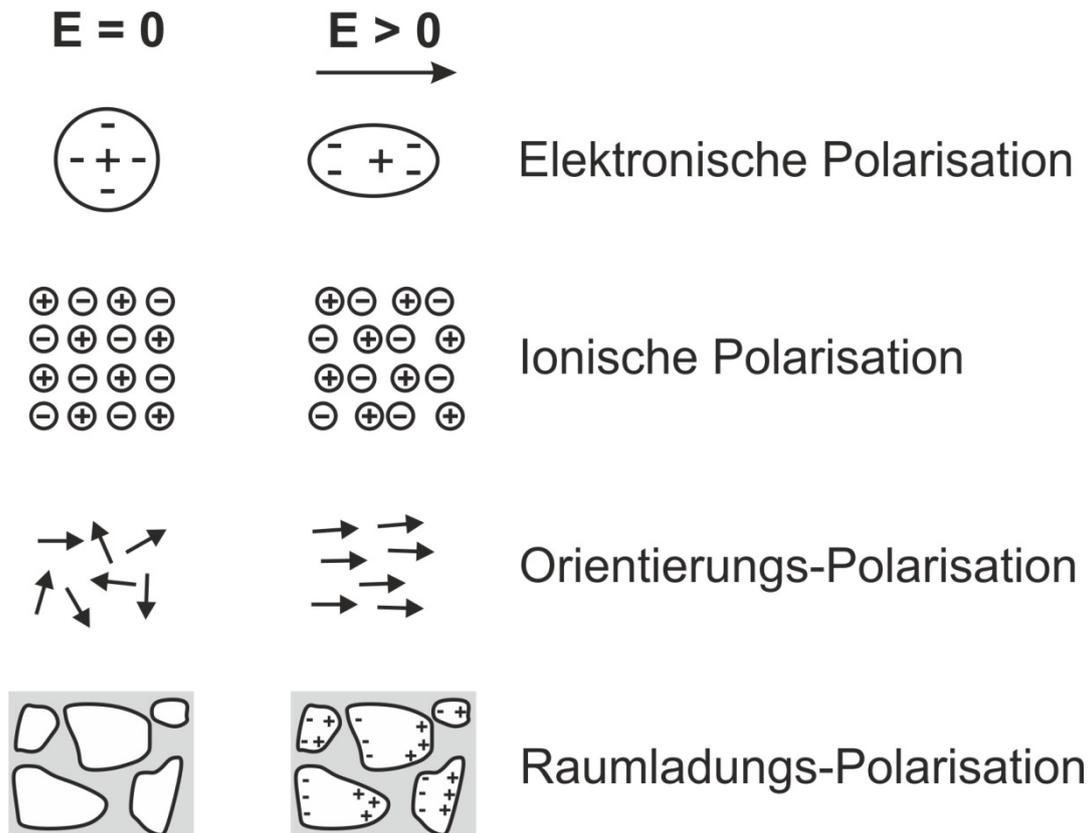


Abbildung 33: Die vier Grundtypen von Polarisationsmechanismen nach *Schaumburg*.¹²²

Anlegen eines Feldes zur Raumladungspolarisation. An den Phasengrenzen der leitfähigen Partikel entstehen durch freie Ladungsträger Ansammlungen von positiven und negativen Ladungen. Die Partikel wirken so als makroskopische Dipole. Der Prozess findet im Allgemeinen bei niedrigen Frequenzen (10^{-2} bis 10^{-4} Hz) statt. Die räumliche Trennung von isolierenden und leitfähigen Bereichen ist bei ERFs gegeben: Leitfähige Partikel sind in einem isolierenden Öl dispergiert. Die Raumladungs-Polarisation ist hauptverantwortlich für den ER-Effekt, während die anderen Polarisationsmechanismen nur eine untergeordnete Rolle spielen.^{113,123} Aus diesen Überlegungen wurde ein Polarisationsmodell entwickelt, das den ER-Effekt mit den dielektrischen Eigenschaften der Suspension und der Ausbildung einer Kettenstruktur verknüpft. Die im E-Feld polarisierten Partikel wirken wie Dipole und bilden so eine kettenartige Struktur aus, die die rheologischen Eigenschaften der Suspension beeinflusst. Der Mechanismus ist schematisch in Abbildung 34 gezeigt.

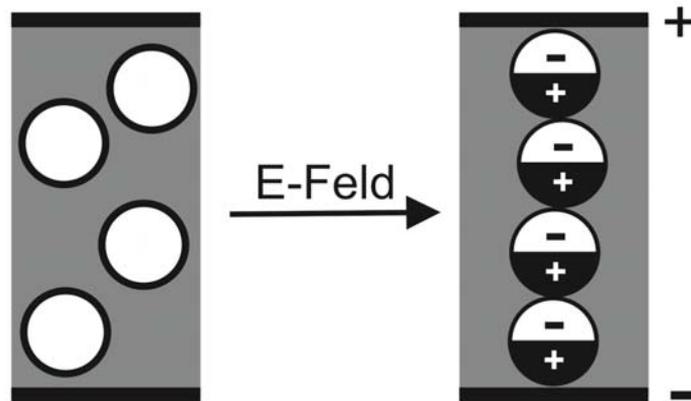


Abbildung 34. Das Polarisationsmodell erklärt den ER-Effekt über die Grenzflächenpolarisation der Partikel im elektrischen Feld. Die Folge ist die Bildung einer faserartigen Struktur zwischen den beiden Elektroden.

Wird von harten sphärischen Partikeln mit der dielektrischen Konstante ϵ_p und einer newtonschen Flüssigkeit mit ϵ_m ausgegangen, ergibt sich Gleichung (4), die den ER-Effekt in Abhängigkeit des anliegenden Felds beschreibt:

$$F = k\epsilon_m(2r)^2f^2E^2S \quad (4)$$

$$\text{mit } f = (g - 1)/(g + 2) \text{ und } g = \epsilon_p/\epsilon_m$$

F ist die elektrostatische Kraft zwischen den Partikeln, k eine Konstante, $2r$ beschreibt den Durchmesser der Partikel, E ist die elektrische Feldstärke und S ein Faktor, der mit der Kettenbildung zusammenhängt und f beschreibt den Einfluss der dielektrischen Eigenschaften. Ein Unterschied zwischen der dielektrischen Konstante der Partikel und des Fluids bestimmt gemäß (4) die elektrorheologische Aktivität. Das Polarisationsmodell gilt als eines der besten Modelle für die Erklärung des ER-Effekt, da es zum einen leicht verständlich ist und zum anderen viele physikalische Phänomene einer ERF erklärt.¹²⁴ Aus diesem Grund werden die in dieser Arbeit dargestellten ERF auch mittels des Polarisationsmodells erklärt und mit dielektrischer Breitbandspektroskopie analysiert.

Das Polarisationsmodell kann wichtige Eigenschaften einer ERF, wie die Stromdichte J oder die Temperaturabhängigkeit, nicht adäquat beschreiben; deswegen wurde es zum Leitfähigkeitsmodell weiterentwickelt. Bei diesem Modell ist die Differenz zwischen der

Leitfähigkeiten der Partikel σ_p und der Flüssigkeit σ_m entscheidend und nicht, wie im Polarisationsmodell, die Differenz der dielektrischen Konstanten. Auf diese Weise kann neben der Stromdichte, auch der negative ER-Effekt vorhergesagt werden. Allerdings ist das Leitfähigkeitsmodell nur gültig, wenn die Faserstruktur bereits vollständig ausgebildet ist und dynamische Prozesse nicht berücksichtigt werden.

Das dielektrische Verlustmodell basiert ebenfalls auf dem Polarisationsmodell, nur werden hier die Polarisation der Partikel und der Aufbau der Mikrostruktur getrennt voneinander betrachtet. Die Polarisation der Partikel kann durch die dielektrische Konstante ϵ_p beschrieben werden. Der Aufbau der Faserstruktur wird dagegen durch den dielektrischen Verlustfaktor $\tan \delta$ bestimmt. Der $\tan \delta$ ergibt sich aus der dielektrischen Konstante ϵ' (Realteil) und dem dielektrischen Verlustfaktor ϵ'' (Imaginärteil) gemäß der Gleichung (5).

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''(\omega)}{\epsilon'(\omega)} \quad (5)$$

Ist $\tan \delta$ bei 1000 Hz größer als 0.1, ist die Oberflächenladung stark genug, um eine Faserbildung zu initiieren und einen messbaren ER-Effekt zu erzielen. Ist $\tan \delta$ zu gering, werden die Partikel polarisiert, aber die Ladungen kompensieren sich gegenseitig und es kommt zu keiner Ausbildung einer Mikrostruktur. Mittels des dielektrischen Verlustmodells kann die Fließgrenze in Abhängigkeit vom elektrischen Feld und den dielektrischen Eigenschaften der Suspension berechnet werden. Auf die exakte Gleichung und die dazugehörige Herleitung sei auf die entsprechende Veröffentlichung von *Hao* verwiesen.¹²⁵ Das dielektrische Verlustmodell kann den ER-Effekt gut beschreiben, allerdings kann die Frequenzabhängigkeit der Fließgrenze nicht beschreiben werden.

Durch das Polarisationsmodell ist es möglich, den genauen Aufbau der Mikrostruktur im E-Feld vorherzusagen. Um das bestmögliche Verhältnis der dielektrischen Wechselwirkungen zu erreichen, ordnen sich die Partikel im tetragonal-raumzentrierten Gitter an.¹²⁶ Eine der neuesten Entwicklungen auf dem Gebiet der Elektrorheologie ist die Entdeckung des *giant electrorheological effect* (GER) durch *Wen*.¹²⁷ Durch die Verwendung von mit Harnstoff beschichteten Bariumtitanoxalat $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)$ Nanopartikel konnte die theoretische erreichbare Fließgrenze um eine Größenordnung erhöht werden. Mehrere Theorien wurden zur Erklärung des GER aufgestellt. Das am weitesten anerkannte Modell erklärt den

verstärkten ER-Effekt mit der Ausbildung von Dipol-Dipol Wechselwirkungen zwischen den polaren Harnstoffschichten und einer zusätzlichen Wechselwirkung zwischen dem geladenen Partikelkern und der Harnstoffbeschichtung.¹²⁸ Die Harnstoffschicht wirkt vereinfacht ausgedrückt wie ein permanenter Dipol, der so den ER-Effekt verstärkt. Diese Theorie wird auch durch theoretische Rechnungen bestärkt, die eine Filamentbildung im elektrischen Feld von in Silikonöl dispergierten Harnstoffmolekülen vorhersagt.¹²⁹ Allerdings gelten alle GER-Modelle nur für beschichtete Bariumtitanoxalat-Nanopartikel.

MEPE in elektrorheologischen Flüssigkeiten

Leitfähige Polymere und entsprechende Komposite sind aufgrund ihres Hybridcharakters vielversprechende Ansätze für neue ERFs.^{130,131} Zu Beginn dieser Arbeit lagen keine Informationen über die Verwendung von Metallo-supramolekularen Polyelektrolyten (MEPE) in ERFs vor. MEPE besitzt jedoch Eigenschaften, die es für eine Verwendung in ERF prädestinieren. Durch seine Eigenschaften als Polyelektrolyt besitzt es eine intrinsische Ionenmobilität, die einen ER-Effekt begünstigt.¹³² Der ER-Effekt ist von den anisotropen Eigenschaften des verwendeten Materials im elektrischen Feld abhängig.¹³³⁻¹³⁶ So zeigen faserförmige Polyanilinpartikel bessere dielektrische Eigenschaften als sphärische Partikel. Eindimensionale Strukturen wie Fasern oder Stäbe lassen sich leichter polarisieren als isotrope Partikel, da sich Partikel mit einem größeren Längenverhältnis günstiger im E-Feld anordnen. Eine stärkere Wechselwirkung zwischen den Partikeln ist die Folge und resultiert in einem erhöhten ER-Effekt.^{137,138}

Liu et al. beschreiben den elektrorheologischen Effekt für ein metallorganisches Netzwerk aus Kupfernitrat und Trimesinsäure.¹³⁹ MEPEs und MOFs sind strukturell eng miteinander verwandt. Während MOFs ein dreidimensionales mikroporöses Netzwerk aus Metallion und organischem Linker darstellen, sind MEPEs eindimensionale kettenförmige Anordnungen. Da MEPEs im Vergleich zu metallorganischen Netzwerken eine eindimensionale Struktur besitzen, ist ein positiver Einfluss auf den ER-Effekt denkbar. Um diese These zu überprüfen, werden MEPEs auf ihre elektrorheologischen Eigenschaften überprüft.

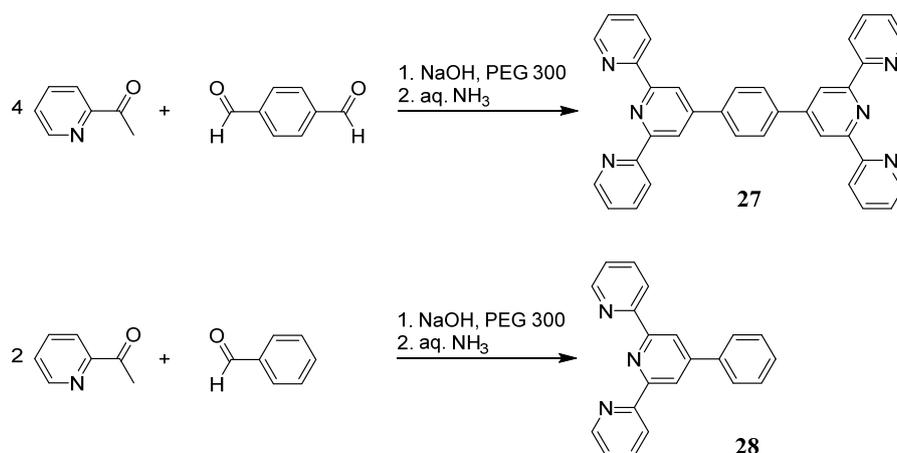


Abbildung 35: Tpy-Ph-Tpy **27** und Tpy-Ph **28** werden mittels einer Kröhnkesynthese dargestellt.

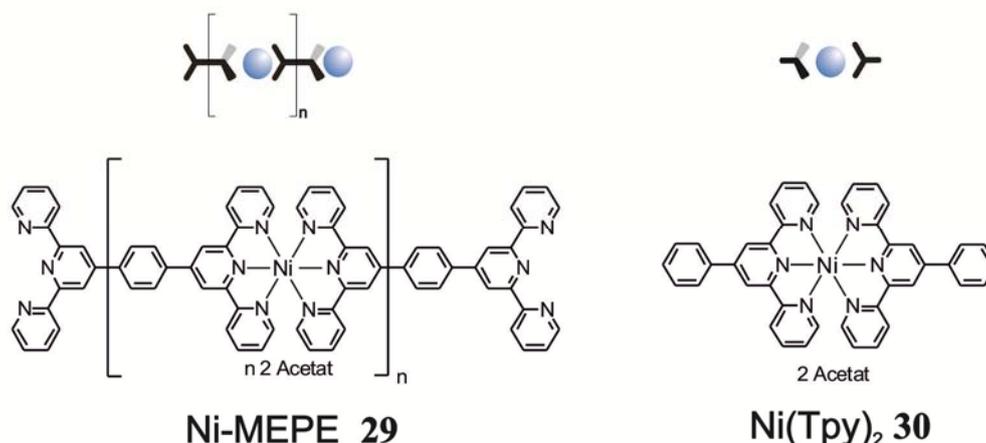


Abbildung 36: Struktur von Ni-MEPE **29** und Ni(Tpy)₂ **30**. Der Nickelkomplex dient als Referenz. Die Acetanionen werden in der schematischen Darstellung aus Übersichtsgründen nicht gezeigt.

Die zu untersuchenden MEPE basieren auf 1,4-Bis(2,2':6',2''-terpyridin-4'-yl)benzol **25** (Tpy-Ph-Tpy). Die para-Stellung der Terpyridinzangen führt zu linearen Polymerketten. Tpy-Ph-Tpy kann durch eine modifizierte Pyrididinsynthese nach Kröhnke aus Acetylpyridin und Terphthaldehyd dargestellt werden (siehe Abbildung 35).^{29,31} Phenylterpyridin **28**, welches für Referenzmessung nötig ist, kann ebenfalls mit dieser Methode synthetisiert werden. Als Metallion wird für die ersten Untersuchungen Ni(II) verwendet. MEPE mit Ni(II) sind thermodynamisch stabil, aber kinetisch labil. Da die Titration in Essigsäure mit Nickel(II)acetat durchgeführt wird, bilden Acetate die Gegenionen bei Ni-MEPE **29**. Die Struktur von Ni-MEPE **29** und Ni(Tpy)₂ **30** ist in Abbildung 36 dargestellt. Der Nickelkomplex **30** dient als Referenz. Er ist strukturell eng mit Ni-MEPE verwandt, aber besitzt keine Polymerstruktur, so dass durch Vergleichsmessungen direkt auf den Einfluss der MEPE-Struktur geschlossen werden kann. Für die elektrorheologischen Untersuchungen wird eine ERF mit reinem Ni-MEPE dargestellt. Ni-MEPE-Pulver wird in Silikonöl (Wacker AK 10) dispergiert. Die so präparierte ERF wird mit elektrorheologischen Oszillationsmessungen untersucht. Als Messsystem wird eine Platte-Platte Geometrie verwendet; die ERF-Probe wird zwischen zwei parallelen Platten, von denen die obere Platte mit einer konstanten Frequenz und Amplitude rotiert, gemessen. Der Auslenkwinkel und die Frequenz des Messsystems werden vorgegeben und die Veränderung von Speichermodul G' und Verlustmodul G'' in Abhängigkeit vom elektrischen Feld beobachtet.¹⁴⁰

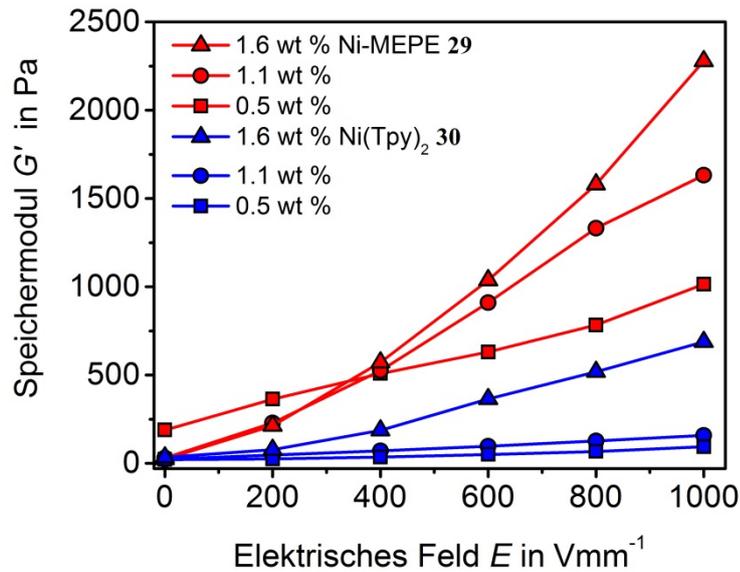


Abbildung 37: Das Speichermodul G' von Ni-MEPE **29** und Ni(Tpy)₂ **30** Suspensionen mit jeweils 0.5, 1.1, 1.6 wt % in Silikonöl in Abhängigkeit vom elektrischen Feld. Der ER-Effekt ist abhängig vom Anteil an aktiver Substanz.

Als Vergleich wird der in Silikonöl dispergierte monotopen Komplex Ni(Tpy)₂ **30** betrachtet. Es wurden drei Proben mit unterschiedlichem Anteil an Ni-MEPE und Ni(Tpy)₂ untersucht. In Abbildung 37 ist das Speichermodul G' der Ni-MEPE und Ni(Tpy)₂ Mischungen in Silikonöl gezeigt. Das Verlustmodul G'' wird aus Gründen der besseren Lesbarkeit nicht dargestellt. Das Speichermodul G' beschreibt die in der Probe gespeicherte Deformationsenergie und ist so ein Maß für die Festigkeit. Das Verlustmodul G'' beschreibt dagegen die viskosen Anteile der Probe. Sowohl bei Ni-MEPE **29**, als auch bei Ni(Tpy)₂ **30** erhöht sich G' mit steigendem elektrischem Feld E und übertrifft G'' (siehe Tabelle 4). Ein ER-Effekt ist damit klar zu erkennen. Die Kettenstruktur von Ni-MEPE hat zudem einen deutlichen Einfluss auf die Qualität des ER-Effekts. Die Vergleichsproben mit Ni(Tpy)₂ zeigen bei gleicher Menge an aktiver Substanz deutlich geringere Werte von G'' . Dieses Ergebnis zeigt, dass der ER-Effekt durch die eindimensionale Struktur von MEPE verstärkt wird. Um den Einfluss des Metallions zu untersuchen, wurden Fe-MEPE **31** und Mn-MEPE **32** untersucht (siehe Tabelle 4). Der ER-Effekt ist abhängig vom verwendeten Metallion; Mn-MEPE zeigt den schwächsten Effekt. Die Bindungskonstante $\log K_1$ von Mangan(II)-Terpyridinkomplexen³⁶ ist mit 4.4 geringer als vergleichbare Nickel- und Eisenkomplexe. Es ist demzufolge wahrscheinlich, dass keine Polymerstruktur in Lösung gebildet wird und der

ER-Effekte dadurch verringert wird. Eine Leitfähigkeitstitration von Manganacetat mit Terpyridin ergab im Gegensatz zu Nickel(II) bei einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 kein Minimum. Dies ist ein Zeichen für gehemmte Polymerisation. Es liegen keine MEPE-Ketten vor. Aus diesem Grund wurden bei nachfolgenden ER-Versuchen nur Ni- und Fe-MEPE eingesetzt. Bei allen Messungen trat eine Korrelation zwischen der Stromdichte und der Stärke des ER-Effektes auf. So findet sich bei Ni-MEPE eine relativ große Steigerung des Speichermoduls G' , allerdings fließen gleichzeitig auch relativ hohe Stromdichten von bis zu $51 \mu\text{Acm}^{-2}$. Eine mögliche Erklärung dafür liegt in der chemischen Struktur der verwendeten Substanzen. $\text{Ni}(\text{Tpy})_2$ und Mn-MEPE zeigen geringe Stromdichten und niedrige Werte für G' . Bei den beiden Substanzen ist eine Polymerstruktur entweder unmöglich oder zu mindestens fraglich. Die Ergebnisse legen also einen Zusammenhang zwischen der Kettenstruktur des MEPEs und der Stromdichte nahe. Neben den hohen Stromdichten ist auch die schlechte Dispergierbarkeit von MEPEs in Silikonöl ein Nachteil. ERFs sind im Idealfall homogene Suspensionen. Wie in Abbildung 38 zu sehen ist die Dispersion von Fe-MEPE in Silikonöl AK 10 inhomogen. Analysemethoden wie dielektrische Spektroskopie, die zu einer vollständigen Aufklärung des ER-Effektes nötig sind, können so nur schwer durchgeführt werden. Da alternative Dispersionsmedien, wie Mineralöl oder Paraffinöl keine Verbesserung bewirkten, musste ein neuer Ansatz für ERFs auf MEPE-Basis gefunden werden.



Abbildung 38: Fe-MEPE in Silikonöl AK 10. Die Dispersion ist für weitere Untersuchungen zu inhomogen.

Tabelle 4: Speichermodul G' , Verlustmodul G'' und Stromdichte J von Ni-, Fe- und Mn-MEPE bei 1 kVmm^{-1} .

	wt %	G' (Pa)	G'' (Pa)	J (μAcm^{-2})
Ni(Tpy) ₂	0.5	159	38	0.01
	1.1	94	24	0.08
	1.6	688	226	0.02
Ni-MEPE	0.5	1014	116	35
	1.1	1632	160	51
	1.6	2278	191	47
Fe-MEPE	1.1	980	80	25
	1.6	1531	188	45
Mn-MEPE	1.1	236	14	2.7
	1.6	360	22	4.9

Die Darstellung von MEPE-Nanokompositen

Grundlagen Montmorillonit und Nanokomposite

Bewegliche Ladungsträger und eine hohe Ionenbeweglichkeit verursachen hohe Stromdichten in elektrorheologischen Flüssigkeiten.^{141,136} Durch die Darstellung von MEPE-Kompositen soll die Ionenbeweglichkeit und die hohe Stromdichte herabgesetzt werden. Um die Ionenbeweglichkeit zu vermindern, kann das Schichtsilikat Montmorillonit mit seinen negativ geladenen Schichten eingesetzt werden. Bei der Darstellung des Komposits wird die positive Ladung von MEPE genutzt. Durch diese ist ein Austausch von Acetat mit den negativ geladenen Montmorillonitschichten möglich.¹⁰⁶ Die angenäherte Strukturformel von Montmorillonit ist $\text{Na}_{0,33}(\text{Al}_{1,67}\text{Mg}_{0,33})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Die Formel beschreibt nur die chemische Zusammensetzung und nicht die eigentliche Struktur des Schichtsilikats. Bei Montmorillonit handelt es sich um ein Tonmineral aus der Gruppe der Smektite.¹⁴² Makroskopisch betrachtet, bestehen Smektite zunächst aus einzelnen Plättchen, den Taktoiden. Die Taktoide sind wiederum aus 8-10 Silikatschichten aufgebaut. Jede der Silikatschichten ist etwa 1 nm dick und besitzt eine 100 x 100 nm große Fläche.

Der spezifische Smektitaufbau ist in der atomaren Zusammensetzung dieser Silikatschicht zu finden. Wie in Abbildung 39 gezeigt, ist Montmorillonit sandwichartig aus zwei außenliegenden $[\text{Si}(\text{Al})\text{O}_4]$ Tetraederschichten und einer innenliegenden oktaedrischen $[\text{Al}(\text{Mg})\text{O}_4(\text{OH})_2]$ Schicht aufgebaut. Man spricht dementsprechend auch von sogenannten 2:1 Schichtsilikaten bzw. Dreischicht-Tonmineralen. Die Sauerstoffatome des Aluminiumoktaeders stammen von den oberen und den unteren SiO_4 -Tetraedern. In den unterschiedlichen Smektiten sind jeweils einzelne Aluminiumatome oder Siliziumatome durch verschiedene Fremdatome substituiert. In Montmorillonit wird im Oktaeder Al^{3+} durch Mg^{2+} und im Tetraeder Si^{4+} durch Al^{3+} ausgetauscht. Durch die Substitution von Al^{3+} oder Si^{4+} entsteht im Aluminiumsilikat ein Ladungsüberschuss. Als Folge ist die Montmorillonitschicht negativ geladen. Dadurch, dass an den Kanten der Kristalle durch Al^{3+} und der aciden Silanolgruppen eine positive Ladung vorliegt, kann in Wasser eine sogenannte Kartenhausstruktur gebildet werden. Die positiv geladenen Kanten wechselwirken dann mit den negativ geladenen Flächen des Montmorillonits.

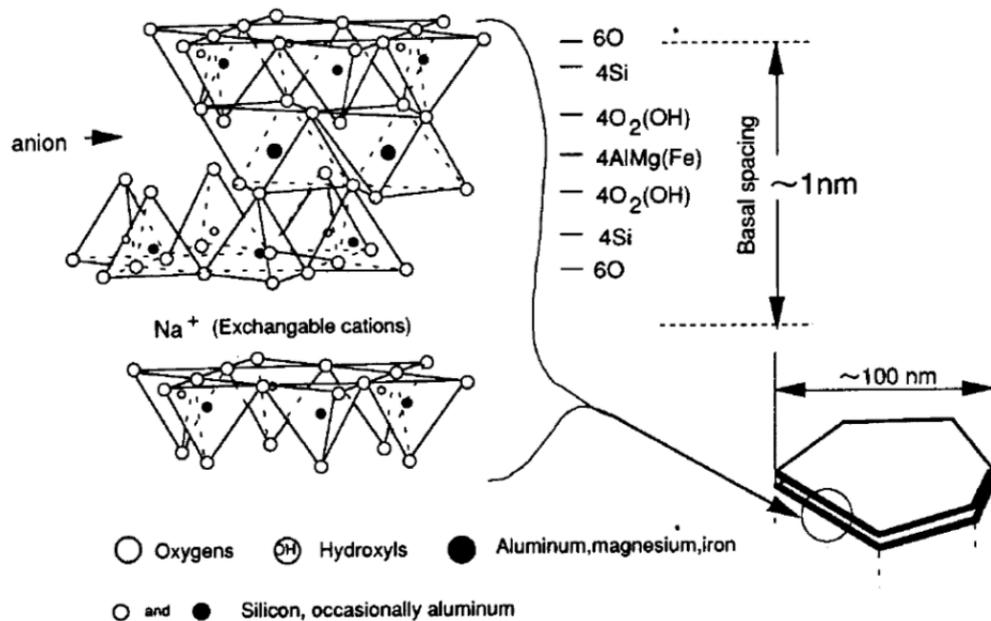


Abbildung 39: Schichtstruktur von Montmorillonit. Es ist sandwichartig aus zwei außenliegenden Tetraederschichten und einer innenliegenden Oktaederschicht aufgebaut. Abbildung mit freundlicher Genehmigung des Wiley-VCH Verlages.¹⁴³

Diese Kartenhausstruktur ist von verschiedenen Parametern abhängig, wie dem pH Wert, den vorhandenen Kationen, der Konzentration und ist zudem für die thixotropen Eigenschaften von Montmorillonit verantwortlich.¹⁴⁴ Neben Montmorillonit existieren noch andere Smektite wie Hectorit (Li⁺ im Oktaeder) oder Saponit (Mg²⁺ im Oktaeder).¹⁴⁵

Die negative Ladung macht einen Austausch von Kationen in der Zwischenschicht möglich. Diese Einlagerung wird als Interkalation bezeichnet. In der Literatur ist die Interkalierung von Metallionen¹⁴⁶, Molekülen¹⁴⁷ oder Polymeren¹⁴⁸ in Montmorillonit beschrieben. Wenn mindestens eine der festen Komponenten eine Strukturierung im Nanometerbereich aufweist, wird die entstehende Mischung als Nanokomposit bezeichnet.¹⁴⁹ Bei Montmorillonit/Polymer Nanokompositen liegt die Nanostrukturierung in der Schichtstruktur des Tons. Es sind zahlreiche Nanokomposite mit unterschiedlichen Polymerklassen wie Vinylpolymere, Kondensationspolymere oder Polyolefinen bekannt.¹⁴⁸ Besonders hervorzuheben sind Komposite mit leitfähigen Polymeren wie Polyanilin oder Polypyrrol; diese Nanokomposite finden in ERFs Verwendung.¹³⁰ Durch die Interkalierung von Polyanilin konnten die elektrorheologischen Eigenschaften verbessert werden.¹⁵⁰ Die Mikrostruktur bei Anlegen

eines elektrischen Felds bleibt auch noch bei hohen Scherraten stabil und die Stromdichte ist herabgesetzt. Außerdem können noch weitere Materialeigenschaften wie Temperaturbeständigkeit oder Materialhärte verändert werden.

Darstellung von Ni-MEPE-MMT

Um MEPE-MMT Nanokomposite darzustellen, ist es nötig, die Interkalierung genauer zu beschreiben. Je nach Stärke der Grenzflächenwechselwirkung zwischen Polymer und Montmorillonit sind verschiedene Arten von Nanokompositen möglich. Diese sind schematisch in Abbildung 40 dargestellt. Unter bestimmten Umständen, wie z. B. bei sterisch anspruchsvollen Polymeren, findet keine Interkalation statt.¹⁵¹ Die Polymerketten liegen dann nicht in den Zwischenräumen des Schichtsilikats vor, sondern die beiden Stoffe bilden ein heterogenes Gemisch. Das Polymerkomposit besitzt zwar veränderte mechanische Eigenschaften, aber an der chemischen Struktur des Schichtsilikats ändert sich nichts. Eine andere Möglichkeit ist, dass die Kräfte zwischen den einzelnen Silikatschichten zu schwach sind. Die Schichtstruktur löst sich auf und die Lamellen liegen einzeln vor.

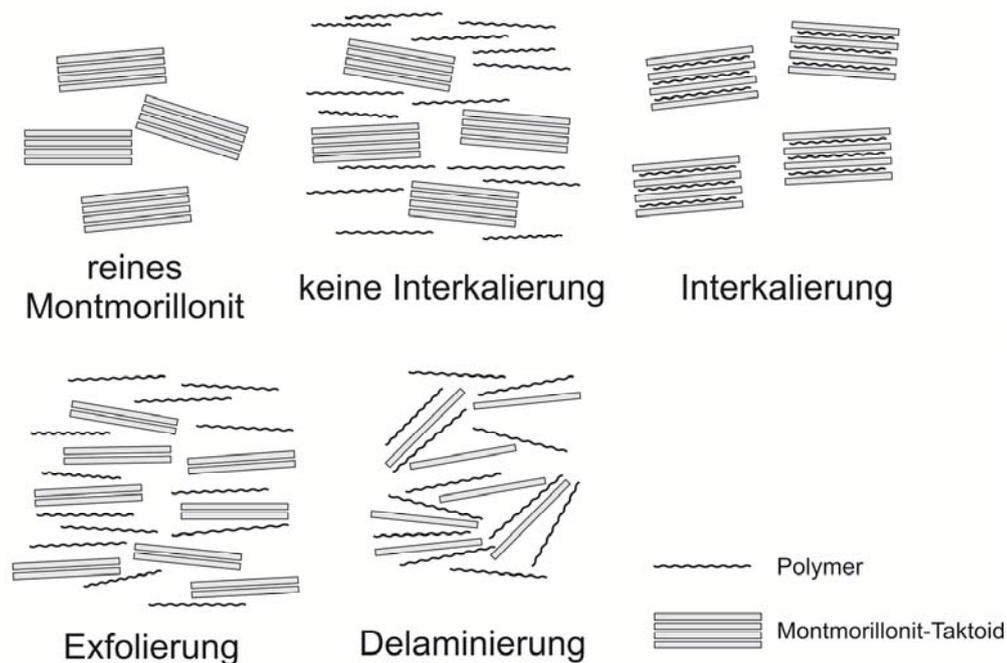


Abbildung 40: Je nach Stärke der Grenzflächenwechselwirkung zwischen Polymer und Montmorillonit sind verschiedene Arten von Nanokompositen möglich. Bei einer Interkalierung bleibt die Schichtstruktur vollständig erhalten, während sich bei Delaminierung und Exfolierung die Schichtstruktur verändert.

Man spricht hier von einer Delamination. Wird dagegen ein Taktoid in dünnere Schichtpakete zerteilt, spricht man von Exfolierung. Die Schichtstruktur bleibt im Gegensatz zur Delamination erhalten. Während die Interkalation von Molekülen und der Austausch von Kationen durch simples Vermischen zu bewerkstelligen ist, müssen bei Polymeren auf Grund der ungünstigen Entropie- und Sterikverhältnisse andere Methoden angewendet werden. Vier verschiedenen Methoden werden in der Literatur beschrieben:¹⁵²

- Lösungsinterkalation
- In-situ Polymerisation und die damit verwandte Emulsionspolymerisation
- Schmelzinterkalation
- Templatsynthese

Bei der Lösungsmittelinterkalation wird das zu interkalierende Polymer gelöst und das Schichtsilikat hinzugegeben. Die Interkalation findet in der entstehenden Dispersion statt. Diese Methode besitzt den Vorteil, dass sie entropisch gesehen begünstigt ist. Per se sind Interkalationen von Polymeren in Schichtsilikate entropisch benachteiligt, da die Beweglichkeit der Polymerkette durch die Interkalation eingeschränkt wird. Dieser ΔS Verlust wird jedoch durch die Desorption der Lösungsmittelmoleküle ausgeglichen. Die Lösungsmittelmoleküle in der Zwischenschicht des Schichtsilikats werden durch die Interkalation frei und wirken sich positiv auf die Entropiebilanz aus. Die schlechte Löslichkeit vieler Polymere und der hohe Lösungsmittelverbrauch schränkt diese Methode jedoch ein. Bei der In-situ-Interkalationspolymerisation werden zuerst die Monomere interkaliert. Dazu wird das entsprechende Schichtsilikat in einem Überschuss an Monomer aufgequellert. Die Polymerisation wird dann separat mit einem Starter initiiert. Auf diese Weise werden vor allem exfolierte Nanokomposite hergestellt. Als Paradebeispiel für die in-situ Methode kann die Darstellung des Nylon-6/Montmorillonit Nanokomposits gelten.¹⁴³

Die Emulsionspolymerisation ist eng verwandt mit der Lösungsinterkalation, nur werden hier Monomere als Emulsionströpfchen in die Zwischenschicht des Montmorillonits eingebracht. Das Monomer wird anschließend polymerisiert, um das Nanokomposit herzustellen. Technisch am Verbreitetsten ist die Schmelzinterkalation. Hierzu wird die Polymerschmelze mit dem Schichtsilikat vermengt. Das Vermischen der beiden Komponenten kann in einem Extruder oder Mischer durchgeführt werden und so leicht in bestehende technische Abläufe integriert werden. Zudem ist der ganze Prozess durch den Verzicht auf Lösungsmittel relativ

umweltfreundlich. Entropisch gesehen ist eine Schmelzinterkalation allerdings schlechter als eine Lösungsinterkalation, da der Entropiegewinn durch die Desorption des Lösungsmittels wegfällt. Die Reaktion kann dennoch stattfinden, wenn die negative Entropie durch die Enthalpie der Interkalationsreaktion ausgeglichen werden kann.¹⁵³ Dies ist möglich, wenn organisch modifizierte MMTs verwendet werden, da so das Vermischen der beiden Komponenten in einer positiven Mischungsenthalpie resultiert. Die polaren Polymer-Oberflächenwechselwirkungen werden maximiert, während gleichzeitig die Wechselwirkungen zwischen dem Polymer und dem in den Zwischenschichten vorhandenen Gastmolekül minimiert werden. Die auszutauschende Verbindung in der Zwischenschicht ist vom jeweiligen zu interkalierenden Polymer und der gewünschten Art der Interkalation abhängig, aber oft werden auf Grund ihrer schwachen Wechselwirkung mit dem Schichtsilikat Ammoniumalkyle, wie z. B. Ammoniumstearat, verwendet. Die im Vergleich zu den anderen Methoden wenig verbreitete Templatsynthese verfolgt einen anderen Ansatz. Hier wird das Schichtsilikat in Anwesenheit des Polymers dargestellt. Die Silikatschicht wird um die Polymerketten aufgebaut.

Von der in-situ Polymerisation wurde wegen der schlechten Löslichkeit von Tpy-Ph-Tpy Abstand genommen. Eine Interkalation wäre nur in Essigsäure oder im Chloroformüberschuss machbar. Beide Möglichkeiten wurden von vorneherein ausgeschlossen, da bei Essigsäure Protonen die Interkalation stören könnten und bei Chloroform angesichts des Lösungsmittelverbrauch nur Ansätze im Milligramm-Maßstab möglich wären. Da MEPEs nicht schmelzen, sondern sich bei etwa 300 °C zersetzen (vgl. TG-DTA in Abbildung 44), kann eine Schmelzinterkalation nicht durchgeführt werden. Die Templatsynthese ist ein interessanter Ansatz, wurde aber nur als Alternativmethode betrachtet. Mehrere Punkte sprechen für eine Lösungsinterkalation. Vergleichbare Terpyridinkomplexe wurden bereits mittels Lösungsinterkalation in Schichtsilikate interkaliert. *Bora et al.* stellten ein Ni(Tpy)₂-MMT Komposit dar, indem sie gelöstes [Ni(Tpy)₂](ClO₄) mit suspendiertem MMT mischten.¹⁵⁴ Auch Mn(Tpy)₂-Kaolin kann auf dem gleichen Weg synthetisiert werden.¹⁵⁵ Zudem kann Fe-MEPE in mesöporöse Kieselgele eingelagert werden.¹⁵⁶ Die Struktur von MEPE unterstützt ebenfalls eine Lösungsinterkalation. Sowohl Ni- als auch Fe-MEPE sind auf Grund des Acetations und der möglichen Wasserstoffbrückenbindung wasserlöslich. In der ersten Phase der Arbeit wurden die Interkalationen nur mit Ni-MEPE durchgeführt. Der Grund ist die über die Kettenlänge leicht einstellbare Viskosität. Um die Reproduzierbarkeit zu gewährleisten, wurde mittels konduktometrische Titration ein 1:1 Ligand:Metallion

Verhältnis eingestellt.⁴⁹ Das Lösungsmittel wurde schonend mittels Gefrierungstrocknung entfernt. Für die Interkalation wird Montmorillonit mit Natriumionen (Na-MMT) in den Zwischenschichten eingesetzt. Na-MMT wird der Vorzug gegenüber Organoclays gegeben, da vergleichbare Terpyridinkomposite bereits mit Na-MMT dargestellt wurden.¹⁵⁴ Während bei Vorexperimente Na-MMT selbst hergestellt wurde, wurde im Lauf der Arbeit auf Nanofil 116 ausgewichen. Bei Nanofil 116 handelt es sich um ein kommerziell erhältliches Na-MMT der Firma Rockwood^{III}, das eine Kationenaustauschkapazität von 116 meq/100 g besitzt. Der Vorteil von Nanofil ist die gute Verfügbarkeit und die konstante Austauschkapazität. Da bei den Interkalationen keine Unterschiede zwischen kommerziellem und selbst präpariertem Na-MMT festgestellt werden konnte, wurde bei allen in dieser Arbeit erwähnten Interkalationen Nanofil 116 eingesetzt.

^{III} Nanofil 116 wird mittlerweile unter dem Namen Cloisite 116 von BYK Additives & Instruments vertrieben.

Die Darstellung von Ni-MEPE-MMT

Um Ni-MEPE-MMT darzustellen, wird in Wasser gelöstes Ni-MEPE zu einer Na-MMT Dispersion hinzugegeben und die Mischung bei RT gerührt. Die einzelnen MEPE-Ketten interkalieren hierbei in Montmorillonit und bilden das Nanokomposit. Dabei wird Na^+ in den Zwischenschichten durch die positiv geladene MEPE-Kette ausgetauscht. In der Folge sinkt der Na^+ -Anteil in MMT und in der Reaktionslösung wird Natriumacetat gebildet.

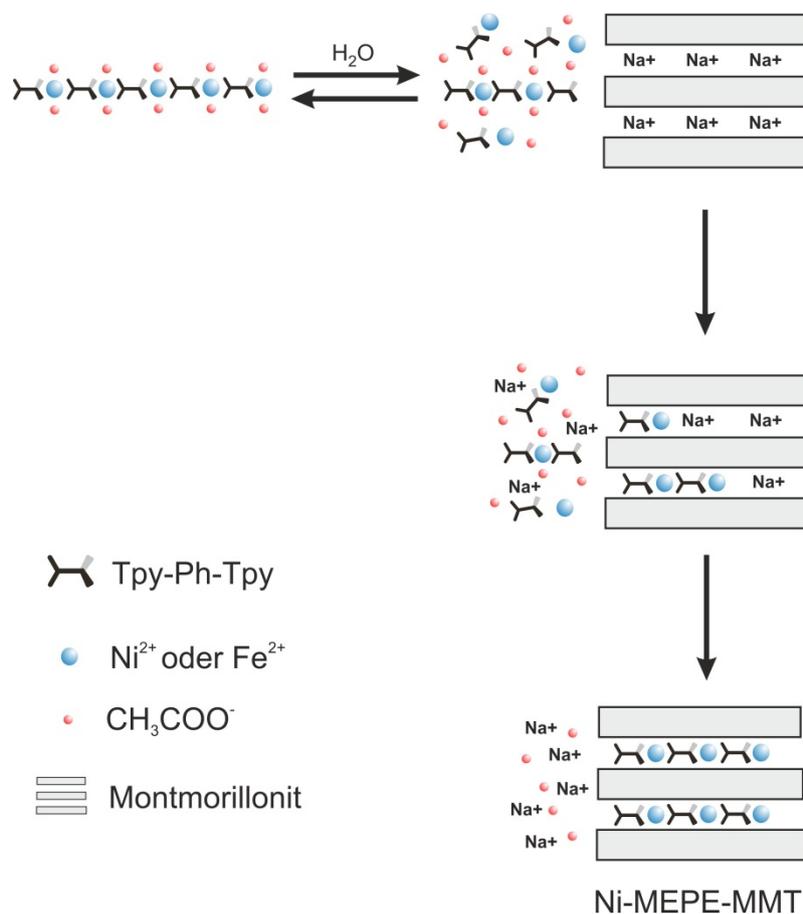


Abbildung 41: Möglicher Mechanismus für die Interkalation von MEPE in MMT.

Abbildung 41 zeigt schematisch den möglichen Interkalationsmechanismus von Ni-MEPE in MMT. Um die Reaktionsdauer der Reaktion zu bestimmen, wird der Überstand mittels UV-Vis-Spektroskopie untersucht. Durch die Interkalation wird Ni-MEPE aus der Reaktionslösung entfernt. In Folge dessen wird die intensive orange Farbe der Dispersion mit

Fortschreiten der Reaktion schwächer. Nach Beendigung der Reaktion wird die Dispersion zentrifugiert und der Feststoff solange mit Wasser nachgewaschen, bis die Leitfähigkeit konstant bleibt. Auf diese Weise kann das durch die Interkalation entstehende Natriumacetat aus dem Nanokomposit entfernt werden. Um die Interkalation von Ni-MEPE vollständig nachzuweisen, müssen verschiedene Analysemethoden miteinander kombiniert werden. Besonders wichtig ist es, mögliche Nebenprodukte, wie eine teilweise Interkalierung oder eine Delamination, auszuschließen. In Abbildung 42 sind die möglichen Nebenprodukte schematisch dargestellt.

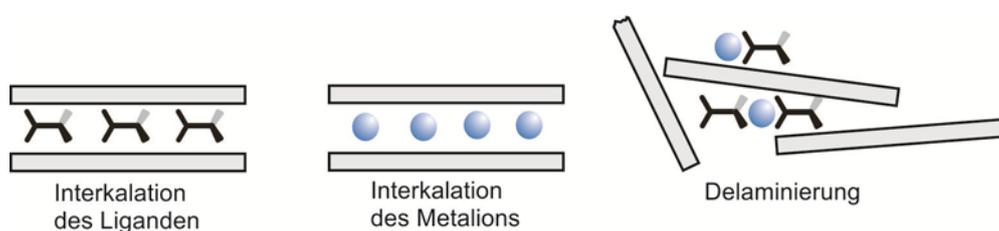


Abbildung 42: Denkbare Nebenprodukte bei der Interkalierung von MEPE in MMT. Möglich ist neben einer nur teilweisen Interkalierung auch eine Delaminierung.

Um den Kationenaustausch nachzuverfolgen, wird die elementare Zusammensetzung durch induktiv gekoppelte Plasmaspektroskopie (ICP-OES) überprüft. Bei dieser Methode können unterschiedliche Elemente quantitativ über die im Plasma emittierte Strahlung nachgewiesen werden. Eine vergleichende Analyse von Ni-MEPE-MMT und reinem Nanofil 116 ergeben für das Nanokomposit einen erhöhten Nickelanteil, während sich der Natriumanteil verringert. Die genauen Werte sind in Tabelle 5 wiedergegeben. Der verringerte Natriumanteil, sowie der erhöhte Nickelanteil in Ni-MEPE-MMT sind erste Hinweise auf eine gelungene Interkalation: Die Natriumionen in der Zwischenschicht werden durch Ni-MEPE ausgetauscht. Eine Quellung des Schichtsilikats oder eine reine Interkalierung der Liganden, wie in Abbildung 42 gezeigt, kann durch die ICP-Untersuchungen ausgeschlossen werden.

Tabelle 5: ICP-OES Messungen von Nanofil 116 und Ni-MEPE-MMT

	Nanofil 116	Ni-MEPE-MMT
Na ₂ O	3.73	0.12
NiO	0.0003	0.42

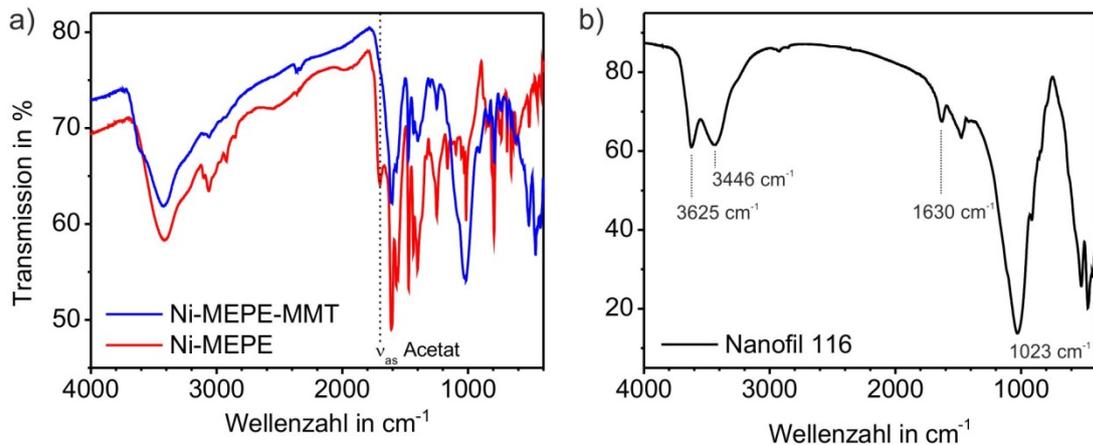


Abbildung 43a: FT-IR Spektroskopie von (a) Ni-MEPE (rot) und Ni-MEPE-MMT (blau) (b) Nanofil 116. Durch die Interkalation ist im FT-IR von Ni-MEPE-MMT die Acetatbande ν_{as} (gestrichelte Linie) bei 1669 cm^{-1} nicht mehr erkennbar.

Um die Interkalation von Ni-MEPE zu beweisen, müssen zusätzliche Untersuchungen durchgeführt werden, die die spezifische MEPE-Struktur nachweisen können. Derartige Fragestellungen können mit Festkörper-NMR beantwortet werden. Allerdings brachten weder ^{13}C , noch ^{15}N -Festkörper-NMR-Messungen verwertbare Ergebnisse. Die Hauptursache sind die relativ geringen Substanzmengen von Ni-MEPE im Komposit (etwa 15 wt %, vgl. TG-DTA in Abbildung 44a), sowie die schlechte Empfindlichkeit der untersuchten Kerne. Auch Messungen über mehrere Tage, gekoppelt mit Kreuzpolarisationsexperimenten, brachten keine Verbesserung. Im Verlauf der Arbeit wurde deswegen auf Infrarotspektroskopie ausgewichen, da mit dieser Methode ebenfalls organische Moleküle in Schichtsilikaten nachgewiesen werden können.¹⁵⁷ In Abbildung 43 werden die IR-Spektren von Ni-MEPE, dem korrespondierenden Nanokomposit Ni-MEPE-MMT und unbehandelten Nanofil 116 gezeigt. Montmorillonit zeigt charakteristische Banden bei 3625 , 3446 und 1023 cm^{-1} . Die Banden bei 3625 und 3446 cm^{-1} resultieren aus der Streckschwingung der Aluminiumhydroxyanteile im Oktaeder, wobei sie teilweise von der H_2O Bande verdeckt werden. Die Bande bei 1023 cm^{-1} kommt durch die tetraedrische SiO Schwingung zustande.¹⁵⁸ Die Deformationsschwingung des Wasser in der Zwischenschicht erscheint bei 1630 cm^{-1} . Reines Ni-MEPE zeigt bei 1669 , 1611 , 1473 und 1400 cm^{-1} ausgeprägte Banden. Die Bande bei 1669 cm^{-1} kann der Carbonylschwingung des Acetations zugeordnet werden, während die anderen Banden auf das Terpyridingerüst zurückgehen.^{159,160} Im Spektrum von Ni-MEPE-MMT treten neben den typischen Montmorillonitbanden auch die Ni-MEPE-

Banden auf. Nur die Bande bei 1669 cm^{-1} , die durch die asymmetrische Streckschwingung des Acetats verursacht wird, ist nicht erkennbar. Die Auslöschung der Bande erklärt sich durch den Austausch der Anionen während der Interkalation. Die Acetationen des Ni-MEPE werden gegen das Makroanion MMT ausgetauscht und können so im IR-Spektrum von Ni-MEPE-MMT nicht mehr nachgewiesen werden. Um die Hypothese des Ionenaustauschs zusätzlich zu bestätigen, wurde die Wasch- und die Reaktionslösung der Interkalation filtriert und einrotiert. Der erhaltene farblose Feststoff wurde mittels NMR und FT-IR als Natriumacetat identifiziert. Somit war es möglich den in Abbildung 41 gezeigten Mechanismus zu verifizieren. Die Interpretation der FT-IR-Spektren beweist, dass im Komposit MEPE und Montmorillonit vorliegen. Die ICP-Messungen und die Untersuchung der Reaktionslösung zeigen zusätzlich den Ionenaustausch. Allerdings kann mit den bisherigen Methoden keine Aussage über die Struktur des Nanokomposits gemacht werden. Um die Schichtstruktur des Nanokomposits zu untersuchen, sind andere Methoden notwendig. Da ein Nanokomposit aus verschiedenen Komponenten besteht, treten unterschiedliche Zersetzungs- und Schmelzvorgänge auf. Aus diesem Grund werden für die Analyse von Nanokompositen standardmäßig thermoanalytische Messmethoden wie Thermogravimetrie (TG), Differentialthermoanalyse (DTA) und Differential Scanning Calorimetry (DSC) eingesetzt.^{161,162} Die thermoanalytischen Untersuchungen haben zwei Hauptziele: Informationen über den Aufbau und die Struktur von Ni-MEPE-MMMT zu erhalten und zusätzlich die thermische Stabilität der Nanokomposite zu untersuchen.

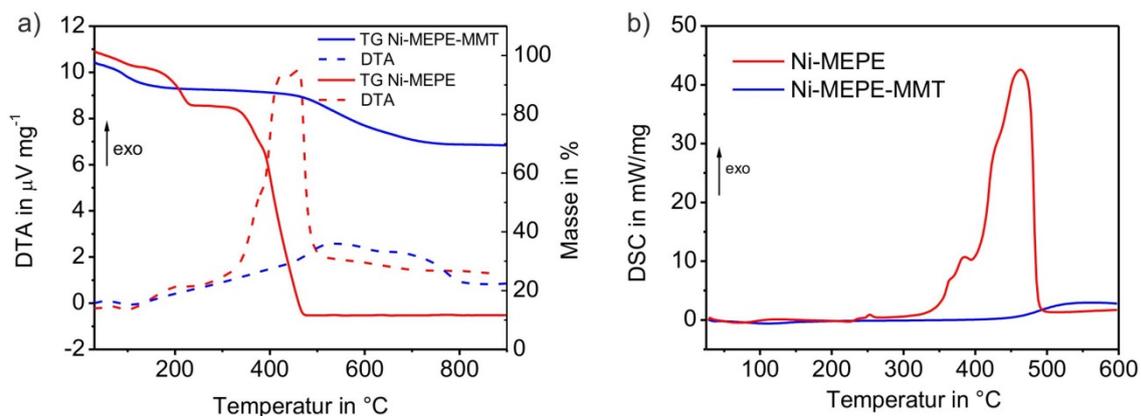


Abbildung 44: TG-DTA (a) und DSC (b) Messungen von Ni-MEPE (rot) und Ni-MEPE-MMT (blau). Durch die Interkalation wird die Zersetzung von Ni-MEPE zu höheren Temperaturen verschoben. Abbildung mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society.¹⁶³

Zu diesem Zweck werden Ni-MEPE-MMT und reines Ni-MEPE als Referenz thermogravimetrisch untersucht. Die Proben wurden unter synthetischer Luft auf 900 °C erhitzt. Um Aussagen über die Reaktionsenthalpie zu erhalten, wurden zusätzlich DTA-Messungen durchgeführt. In Abbildung 44a ist das TG-DTA von Ni-MEPE und Ni-MEPE-MMT gezeigt. Reines Ni-MEPE (rote Kurve) zeigt zwei Verluststufen. Vergleichsproben mit reinem Tpy-Ph-Tpy zeigen, dass der erste Massenverlust bei etwa 100 °C einer Acetatzersetzung zugeordnet werden kann. Die zweite Massenverluststufe bei 310 °C zeigt dagegen die thermische Zersetzung des Bisterpyridin Liganden. Eine massenspektroskopische Untersuchung der Emissionsgase weist zwischen 300 und 500 °C CO₂ nach, das bei der Zersetzung von Tpy-Ph-Tpy entsteht. Zusätzlich wurde der Rückstand mittels Pulverdiffraktometrie untersucht und konnte als kubisches NiO (Bunsenit, NaCl-Struktur) identifiziert werden (siehe Abbildung 45).¹⁶⁴ Die TG-DTA Untersuchung von Ni-MEPE-MMT zeigt ein anderes Zersetzungsverhalten. Während sich reines Ni-MEPE zwischen 300 und 500°C zersetzt und eine scharfen exothermen Peak besitzt, zeigt Ni-MEPE-MMT eine langsame Zersetzung zwischen 480 und 800 °C. TG-MS Messungen zeigen die Freisetzung von CO₂, das durch die Oxidation der organischen Anteile von Ni-MEPE entsteht.

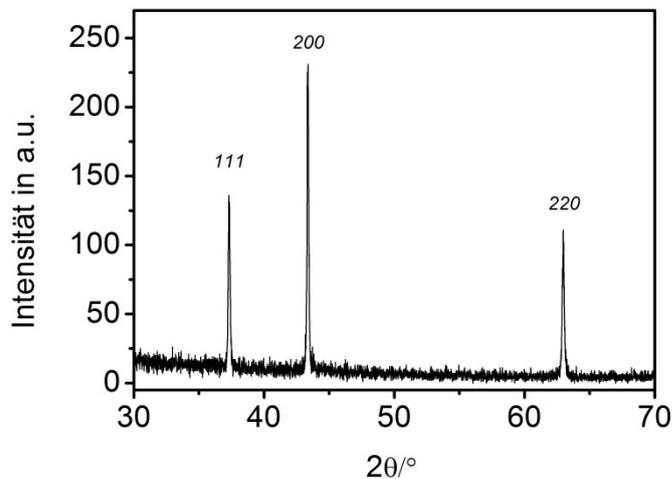


Abbildung 45: PXRD von Ni-MEPE nach Erhitzen auf 900 °C. Der erhaltene Rückstand ist kubisches NiO (Bunsenit).

Der dazugehörige exotherme DTA Peak ist auffällig breit. Dieses Verhalten ist typisch für Moleküle, die in der Zwischenschicht interkaliert sind.¹⁵⁴ Die Montmorillonitschichten wirken zum einen als Gasbarriere für den nötigen Sauerstoff, zum anderen als Hitzebarrieren.¹⁶¹ Wäre Ni-MEPE nur auf der Oberfläche vorhanden, würde sich die

Zersetzungstemperatur nicht in dem Maße erhöhen. Über die Verluststufe des Tpy-Ph-Tpy lässt sich auch der Gehalt an interkalierten Ni-MEPE berechnen. Der Massenanteil von Ni-MEPE im Nanokomposit liegt bei etwa 15 wt %. Zur Verifizierung wurden neben TG-DTA noch zusätzliche DSC Messungen von Ni-MEPE und Ni-MEPE-MMT durchgeführt. Die entsprechenden Messungen sind in Abbildung 44b dargestellt. Auch hier lässt sich die verzögerte Zersetzung von Ni-MEPE beobachten. Mit Hilfe der Thermoanalysen konnte der Anteil von Ni-MEPE im Komposit bestimmt werden, sowie erste Aussagen über die Art der Interkalation getroffen werden. Um genauere Informationen über die Schichtstruktur zu erhalten, müssen weitere Analysemethoden angewendet werden. Um den Schichtaufbau von Silikaten zu untersuchen, ist Röntgenbeugung die geeignetste Methode.¹⁴² Da Schichtsilikate nicht als Einkristalle vorliegen, müssen die Aufnahmen am Pulverdiffraktometer durchgeführt werden.

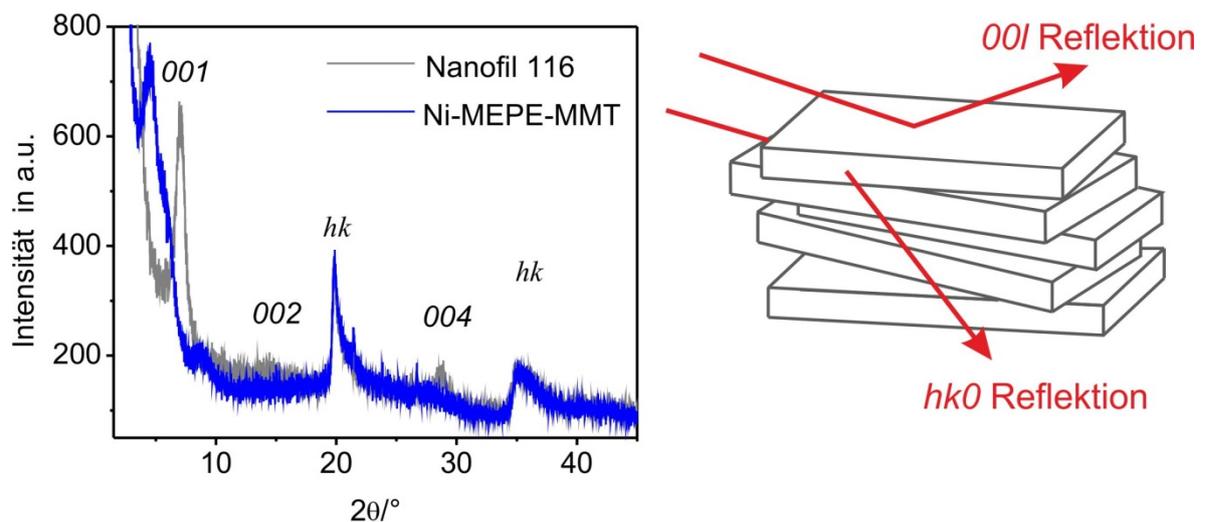


Abbildung 46: Pulverdiffraktogramm von Ni-MEPE-MMT (blau) und Nanofil 116 (grau). Die Verschiebung des 001 Reflexes von Ni-MEPE-MMT zu geringeren Winkeln ist deutlich zu erkennen. Rechts ist schematisch der Ursprung der Reflexe gezeigt. Durch die turbostratische Unordnung der Schichten entsteht ein asymmetrischer $hk0$ Reflex. Abbildung mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society.¹⁶³

Na-MMT zeigt im Röntgendiffraktogramm einen 001 Reflex erster Ordnung bei 7°. Die höheren 002 und 004 Reflexe treten bei 14 bzw. 28° auf. Der 003 Reflex wird von der hk Bande überdeckt. Alle Reflexe sind auf Grund des amorphen Teilcharakters von Montmorillonit relativ breit. Die 001 Reflexe gehen, wie in Abbildung 46 zu sehen, auf eine Beugung an der 001 Ebene zurück. Diese Ebene hängt direkt mit der parallelen Anordnung

der einzelnen Taktoide zusammen. Demzufolge kann mit Hilfe der Bragg'schen Gleichung (6) aus der Lage des $00l$ Reflex auf den Zwischenschichtabstand geschlossen werden.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (6)$$

Gemäß der Bragg-Gleichung entspricht dies einem Schichtabstand d_{00l} von 12.6 Å in Na-MMT. Dieser Wert stimmt auch mit den Herstellerangaben von Nanofill 116 überein.¹⁶⁵ Für den exakten Schichtabstand muss die Dicke der Silikatschicht subtrahiert werden. Der Röntgenstrahl wird auf Grund der Elektronendichte an der Silikatschicht gebeugt und dementsprechend spielt diese Schicht mit in den d_{00l} Abstand hinein. In der Literatur wird die Dicke der Silikatschicht mit 9.6 Å angegeben.¹⁶⁶ Aus (7) folgt für Na-MMT ein Zwischenschichtabstand $\Delta d_{\text{Na-MMT}}$ von 3 Å.

$$\Delta d = d_{001} - 9.6 \text{ \AA} \quad (7)$$

Bei Ni-MEPE-MMT verschiebt sich der $00l$ Reflex zu 4.5° . Der d_{00l} Abstand erhöht sich dementsprechend auf 19.8 Å. Diese Verschiebung zu geringeren 2θ Winkeln ist ein klarer Beweis für die Interkalierung von Ni-MEPE in Montmorillonit. Nach Gleichung (6) beträgt der Zwischenschichtabstand $\Delta d_{\text{Ni-MEPE-MMT}}$ 10.2 Å. Dies ist in guter Übereinstimmung mit Ni-MEPE, da der Abstand von C_4 zu C_4' in Terpyridin laut einem MM2 optimierten Strukturmodell 9.2 Å beträgt. Da der $00l$ Reflex auch nach der Interkalierung vorhanden ist, bleibt die Schichtstruktur im Nanokomposit erhalten. Im Gegensatz zum $00l$ Reflex ändert sich die Lage des $hk0$ Reflex durch die Interkalierung nicht. Auch die asymmetrische Form des Reflexes bleibt erhalten, was auf eine Beibehaltung der Stapelordnung schließen lässt. Die asymmetrische Form kommt durch die turbostratische Fehlordnung des Montmorillonits zustande.^{146,167} Turbostratisch beschreibt eine nur in zwei Dimensionen auftretende Periodizität. Abbildung 46 zeigt schematisch die turbostratische Fehlordnung. Unterschiedlich starke Rotationen und Translationen der einzelnen Taktoide verursachen eine Unordnung und nur noch entlang der $00l$ Ebenen ist eine periodische Ordnung vorhanden. Durch diese zweidimensionale Ordnung gelten die Bragg Bedingungen nicht mehr und in Folge kann auch nicht mehr der reziproke Raum für die Darstellung der Reflexe verwendet werden. Die Folge ist die Asymmetrie der hk Reflexe.¹⁴² Da sich weder deren Form noch Lage durch die

Interkalation ändert, ist es wahrscheinlich, dass während der Interkalationsreaktion die turbostatische Schichtstruktur erhalten bleibt. Eine Delamination gefolgt von einem Wiederaufbau der Schicht ist also unwahrscheinlich. Der vorgeschlagene Interkalationsmechanismus wird durch die Pulverdiffraktometrie bewiesen.

Die Frage, ob Ni-MEPE auch auf der Oberfläche der Schichtsilikate vorliegt, kann nicht durch PXRD geklärt werden. Zu diesem Zweck wird das Zeta-Potential von Ni-MEPE-MMT und reinem Na-MMT (Nanofil 116) in Wasser gemessen und verglichen. Das Zeta-Potential beschreibt indirekt die Oberflächenladung. Reines Nanofil 116 besitzt bei pH 7 ein Zeta-Potential von -43.1 mV. Dieser negative Wert ist durch die negative Ladung der Silikatschicht bedingt und in Übereinstimmung mit der Literatur.¹⁶⁸ Durch die Interkalation von Ni-MEPE verringert sich das Zetapotential auf -14.2 mV, aber das negative Vorzeichen bleibt erhalten. Auch nach der Interkalation ist die Oberfläche negativ geladen. Wäre Ni-MEPE hauptsächlich auf der Oberfläche vorhanden und nicht in der Zwischenschicht interkaliert, würde sich dies in einem positiven Zeta-Potential äußern. Um das verringerte Zeta-Potential erklären zu können, müssen weitere Untersuchungen durchgeführt werden. Das Zeta-Potential beschreibt den Potentialunterschied zwischen der Abschergrenze und der elektrochemischen Doppelschicht der dispergierten Partikeln. Dementsprechend haben Parameter wie die Partikelgröße, die Partikelmorphologie und die Oberflächenstruktur Einfluss auf die elektrochemische Doppelschicht und damit auf das Zeta-Potential.¹⁶⁹ Um die genannten Parameter zu untersuchen, sind REM-Aufnahmen hilfreich. Neben Ni-MEPE-MMT wird auch Na-MMT (Nanofil 116) im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Abbildung 47 zeigt sowohl die Korngrößenverteilung als auch die Oberfläche von Ni-MEPE-MMT bzw. von Nanofil 116. Bei der Korngrößenverteilung ist auffällig, dass Nanofil 116 im Vergleich zu Ni-MEPE-MMT eine geringere durchschnittliche Partikelgrößenverteilung besitzt. Die größeren Partikel lassen sich durch die bei der Trocknung im Ofen auftretenden Agglomerationen erklären. Das kleinere Zeta-Potential von Ni-MEPE-MMT kommt durch diese veränderte Partikelgrößenverteilung zustande. Zusätzlich ist die Oberfläche von Ni-MEPE-MMT rauer als das unbehandelte Ni-MEPE-MMT. Auch dies kann den Unterschied in den Zeta-Potentialen hervorrufen. Zusätzlich ist auf der Oberfläche von Ni-MEPE-MMT keine faserartige MEPE-Struktur erkennbar. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass Ni-MEPE nur in der Zwischenschicht vorhanden ist und nicht auf der Oberfläche.

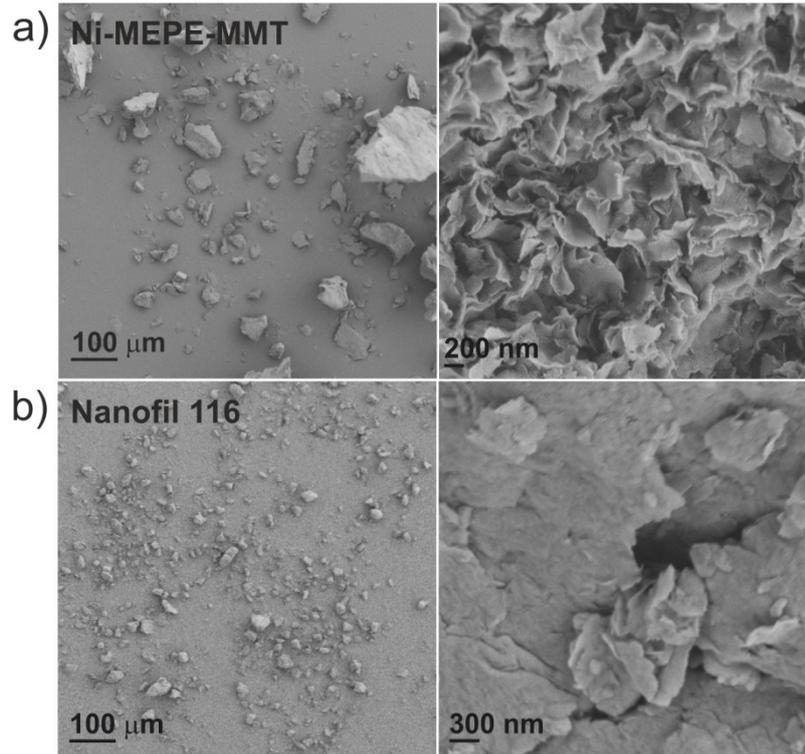


Abbildung 47: REM-Aufnahmen von Ni-MEPE-MMT (a) und Nanofil 116 (b). Ni-MEPE-MMT besitzt im Vergleich zu Nanofill 116 größere Partikel und eine veränderte Oberfläche.

Eine ungeklärte Frage bleibt die Struktur von MEPE in der Zwischenschicht. Ni-MEPE bildet in wässriger Lösung eine Kettenstruktur aus. Ob auch im Nanokomposit eine solche Kettenstruktur vorliegt, kann mit den bisher durchgeführten Techniken nicht geklärt werden. Festkörper-NMR könnte diese Fragestellung klären, jedoch brachten dementsprechende Experimente auf Grund der geringen ^{15}N -Empfindlichkeit kein Ergebnis. Eine Darstellung von ^{15}N -markiertem Tpy-Ph-Tpy und ^{15}N -Ni-MEPE würde die Empfindlichkeit erhöhen, wurde aber im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

Als Referenz für die ER-Messungen wurde zusätzlich der monotope Komplex $\text{Ni}(\text{Tpy})_2$ in MMT interkaliert (Ni-Tpy-MMT). Durch die Interkalation von $\text{Ni}(\text{Tpy})_2$ kann in den folgenden ER-Versuchen der Einfluss der Kettenlänge ermittelt werden. Die Interkalation von $\text{Ni}(\text{Tpy})_2$ in Na-MMT kann analog zu Ni-MEPE-MMT durch die in Abbildung 48 gezeigten Analysemethoden bewiesen werden.

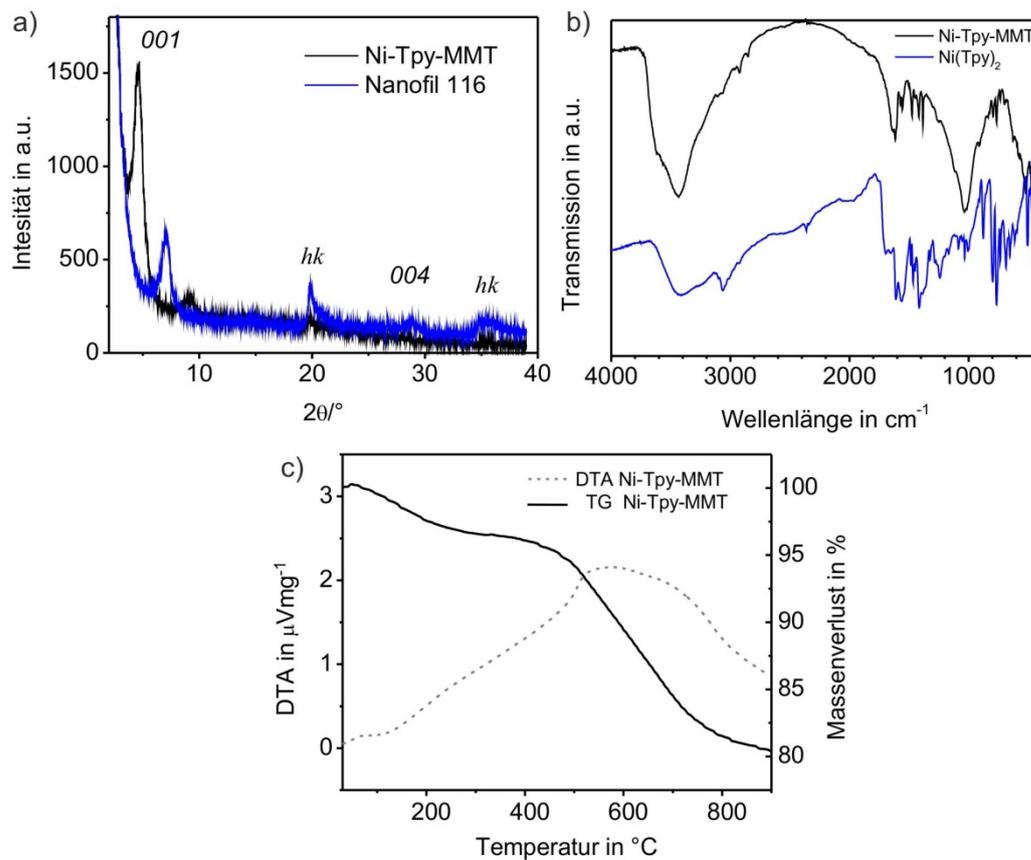


Abbildung 48: PXRD (a), FT-IR (b) und TG-DTA (c) zeigen die Interkalation von Ni(Tpy)₂ in Montmorillonit.

Das Pulverdiffraktogramm von Ni-Tpy-MMT zeigt eine Verschiebung des 001 Reflexes zu 4.5°. Nach Gleichung (6) entspricht dies einem d_{001} Abstand von 19.8 Å und ist so in Übereinstimmung mit der Ni-MEPE Interkalation. Dies ist ein eindeutiges Zeichen für eine erfolgreiche Interkalierung von Ni(Tpy)₂. Zusätzlich sind im IR-Spektrum die entsprechenden Banden von Ni(Tpy)₂ im Komposit erkennbar. Die verzögerte Zersetzung von Ni(Tpy)₂, die im TG-DTA beobachtet werden kann, bestätigt zusätzlich die Interkalierung. Zusammengefasst kann gezeigt werden, dass sowohl Ni-MEPE als auch Ni(Tpy)₂ mittels Lösungsinterkalation in Montmorillonit eingelagert werden kann. Die Interkalation in die Zwischenschicht wurde durch verschiedene Analysemethoden bestätigt. Eine offene Frage ist noch, ob auch andere MEPEs in MMT interkaliert werden können. Um diese Frage zu klären, wurde die Interkalierung von Fe-MEPE untersucht.

Interkalierung von Fe-MEPE in MMT

Aus den rheologischen Oszillationsmessungen mit MEPE ist bekannt, dass der ER-Effekt vom Metallion abhängig ist. Ni-MEPE zeigt einen stärkeren Effekt als Fe-MEPE. Um diese Abhängigkeit auch für Nanokomposite zu untersuchen, wird die Interkalation mit Fe-MEPE durchgeführt. Durch den Einsatz von Fe-MEPE wird deutlich, ob ein Zusammenhang zwischen der Art des Metallions und dem Interkalationsmechanismus besteht. Erste Versuche wurden analog zu Ni-MEPE durchgeführt. In Wasser gelöstes Fe-MEPE wird mit einer Nanofil 116 Dispersion verrührt. Der entstehende blaue Feststoff wird aufgearbeitet und getrocknet. Bei ersten Untersuchungen zeigte jedoch keine der durchgeführten Analysemethoden eine erfolgreiche Interkalierung von Fe-MEPE. Das Pulverdiffraktogramm von Fe-MEPE-MMT (unbehandelt) in Abbildung 49 zeigt nur eine schwache Verschiebung des 001 Reflexes zu kleineren Winkeln. Der Reflex wird auf $6.4^\circ 2\theta$ verschoben, was einem d -Wert von 13.7 \AA entspricht. Nach Gleichung (6) ergibt sich ein Zwischenschichtabstand von 4.1 \AA . Dieser Wert ist zu gering für Terpyridinkomplexe und zeigt so, dass die Interkalation von Fe-MEPE fehlgeschlagen ist. Der leicht erhöhte Wert kann durch eine Quellung des Tons erklärt werden.

Die Ursache für die fehlgeschlagene Interkalation liegt in der Zusammensetzung des Montmorillonits. Unbehandeltes Montmorillonit ist mit Stoffen wie Fe_2O_3 , Quarz oder Humin verunreinigt. Nanofil 116 ist zwar ein kommerzielles und bereits vorbehandeltes Na-MMT, dennoch kann nicht ausgeschlossen werden, dass hier noch Verunreinigungen vorliegen. Insbesondere Fe_2O_3 kann die Interkalierung von Fe-MEPE in MMT stören. *Hsu et al.* beschreiben einen Verdrängungseffekt durch $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$.¹⁷⁰ Bereits interkaliertes Polypropylen wird durch die Eisenionen verdrängt. Der gleiche Effekt erklärt die fehlgeschlagene Interkalation von Fe-MEPE. $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ interkalieren möglicherweise schneller oder verdrängen bereits eingelagertes Fe-MEPE. Um die Interkalierung von Fe-MEPE zu ermöglichen, wurden Fe_2O_3 -Verunreinigungen in Nanofil 116 mit Natriumdithionit und Citratpuffer entfernt.¹⁷¹ NaS_2O_4 reduziert Fe^{3+} zu Fe^{2+} , welches mit dem Citrat einen wasserlöslichen Komplex bildet und herausgewaschen werden kann. Der Citratpuffer dient zusätzlich zur Aufrechterhaltung des pH-abhängigen Redoxpotentials von NaS_2O_4 . Die Proben wurden nach der Eisenentfernung mit ICP-OES untersucht.

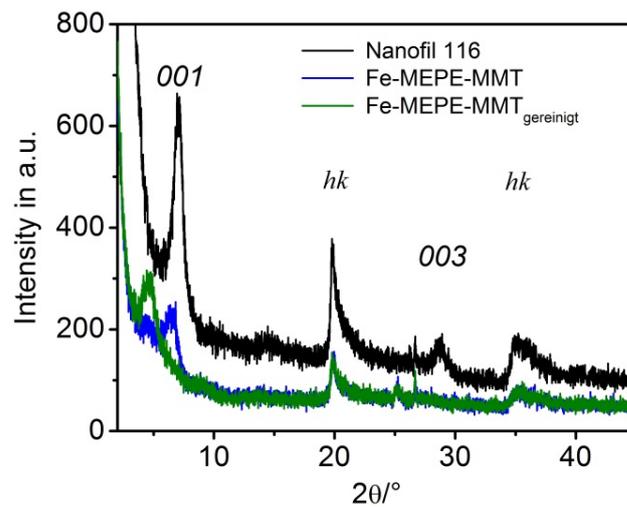


Abbildung 49: Diffraktogramme von Nanofil 116 (schwarz), FE-MEPE-MMT (blau) und Fe-MEPE-MMT (NaS_2O_4) (grün). Die Verschiebung des *001* Reflexes ist nur bei dem mit Natriumdithionit behandeltem MMT zu beobachten.

Die NaS_2O_4 behandelten Proben ($\text{Na-MMT}_{\text{gereinigt}}$) besitzen einen Fe_2O_3 Gehalt von 3.3 wt %, während reines Nanofil einen leicht höheren Gehalt von 3.5 wt % aufweist. Der Resteisengehalt in $\text{Na-MMT-NaS}_2\text{O}_4$ geht auf die Eisenatome in der Schichtstruktur zurück. Nur die Fe_2O_3 Verunreinigungen werden entfernt. Mit dem so behandelten Montmorillonit ($\text{MMT}_{\text{gereinigt}}$) wurde die Fe-MEPE Interkalierung analog zu Ni-MEPE-MMT durchgeführt. Der so erhaltene dunkelblaue Feststoff wurde wieder auf eine Fe-MEPE Interkalation hin untersucht. In Abbildung 49 sind die Pulverdiffraktogramme der Interkalationen mit unbehandeltem und gereinigtem MMT gezeigt. Die Interkalation von Fe-MEPE mit gereinigtem MMT zeigt eine Verschiebung des *001* Reflex zu niedrigeren Winkeln. Der Reflex erscheint bei 4.5° . Dies entspricht einem d-Wert von 19.8 \AA und einem Schichtabstand von 10.2 \AA . Diese Werte sind in Übereinstimmung mit Ni-MEPE und zeigen so die Interkalation von Fe-MEPE.

Zusätzlich zu PXRD wurden analog zu Ni-MEPE-MMT weitere Analysemethoden durchgeführt, um die Interkalation zu verifizieren. Das FT-IR Spektrum von Fe-MEPE-MMT in Abbildung 50 bestätigt die Interkalation. Die charakteristischen Terpyridinbanden bei 1611 , 1473 und 1400 cm^{-1} und die MMT-Banden bei 3625 , 3446 und 1023 cm^{-1} sind deutlich erkennbar. Der Kationenaustausch zeigt sich wie bei Ni-MEPE durch die nicht erkennbare asymmetrische Acetat-Schwingung bei 1670 cm^{-1} . Im Vergleich zu Ni-MEPE-MMT sind die

Terpyridinbanden stärker ausgeprägt. Die Ursache hierfür könnte in der höheren Menge an eingelagertem Fe-MEPE liegen. Um die Menge an interkaliertem Fe-MEPE zu bestimmen, werden thermogravimetrische Untersuchungen durchgeführt (siehe Abbildung 51). Das TG von Fe-MEPE-MMT zeigt im Bereich von 300 bis 800 °C die verzögerte Zersetzung von Fe-MEPE. Die Zersetzung kann durch den Nachweis von CO₂ und NO₂ im gekoppelten Massenspektrum nachgewiesen werden. Das Zersetzungsverhalten von Fe-MEPE-MMT ist mit Ni-MEPE-MMT vergleichbar. ICP-OES Messungen beweisen zusätzlich die Interkalation. Im Vergleich mit aufgereinigtem Montmorillonit steigt der Fe₂O₃ Gehalt bei Fe-MEPE-MMT von 3.3 auf 5.9 wt %. Dieser Anstieg des Eisengehaltes lässt sich nur durch die Interkalation von Fe-MEPE in MMT erklären.

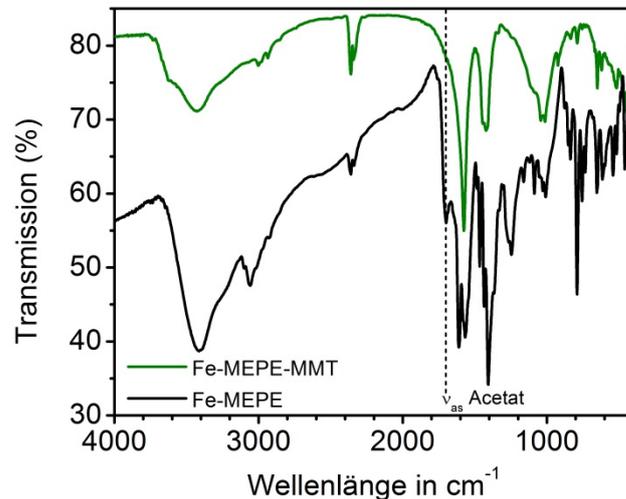


Abbildung 50: FT-IR Spektren von Fe-MEPE (schwarz) und Fe-MEPE-MMT (grün). Die charakteristischen Fe-MEPE Banden sind auch im Nanokomposit erkennbar. Durch den Anionenaustausch ist die Acetatschwingung (gestrichelte Linie) im Spektrum von Fe-MEPE-MMT nicht erkennbar.

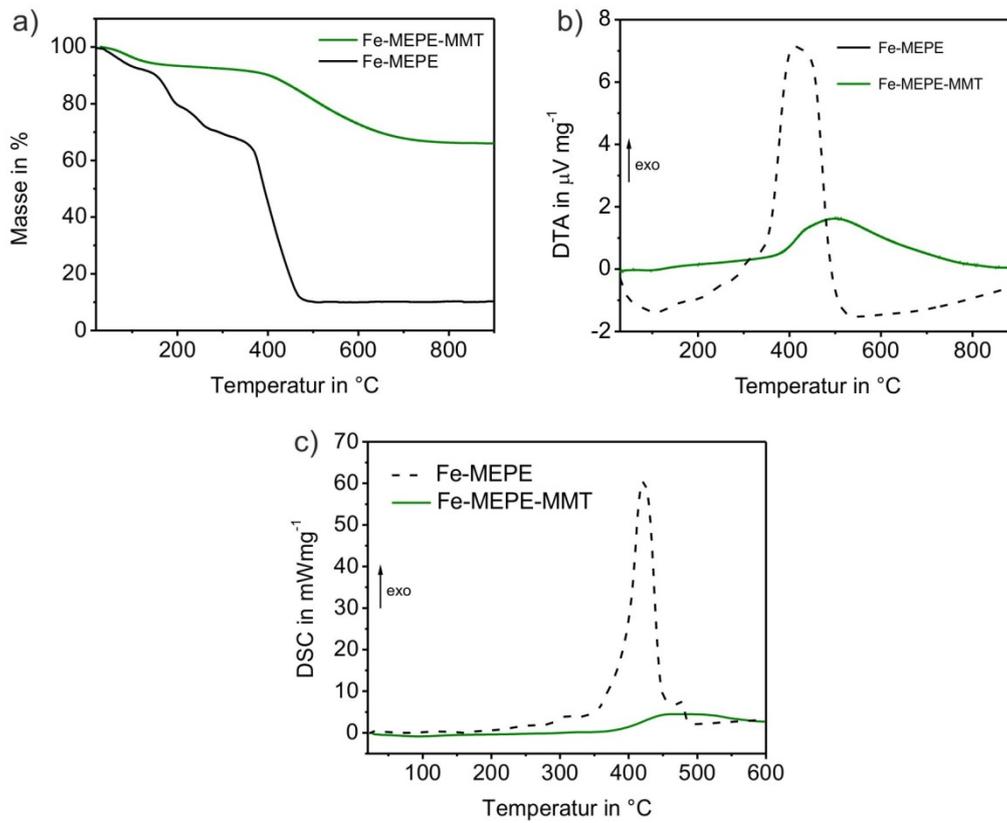


Abbildung 51: TG (a), DTA (b) und DSC (c) von Fe-MEPE (schwarz) und Fe-MEPE-MMT (grün) unter synthetischer Luft. Die Thermoanalyse zeigt die verzögerte Zersetzung von Ni-MEPE im Komposit und bestätigt so die Interkalation.

Vergleich der Nanokomposite

Die Ergebnisse der Analytik zeigen, dass eine Interkalierung von Fe-MEPE und Ni-MEPE in MMT möglich ist. Um den Interkalationsmechanismus besser zu verstehen, werden beide Interkalationsreaktionen unter vergleichbaren und reproduzierbaren Bedingungen durchgeführt; anschließend erfolgt die Untersuchung der entstehenden Nanokomposite. Bei den Versuchen werden Reaktionstemperatur und MEPE-Startkonzentration variiert. Durch diese Experimente soll ein möglicher Unterschied zwischen der Einlagerung von Fe- und Ni-MEPE erkennbar werden. Die unterschiedlichen Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 6 aufgelistet. Für die Einlagerung wurde die MEPE in Wasser gelöst und zu einer homogenen MMT-Dispersion gegeben. Die Reaktionen werden so lange durchgeführt, bis im UV-Vis keine Änderungen der Absorptionsbanden gemessen werden kann. Auf diese Weise soll eine maximal mögliche Beladung mit MEPE gewährleistet werden. Der Anteil an MEPE im Nanokomposit wird nach der Trocknung mittels TG bestimmt. Sowohl bei Ni-MEPE-MMT, als auch bei Fe-MEPE-MMT verursacht eine erhöhte Reaktionstemperatur eine Verkürzung der Interkalationszeit. Während Ni-MEPE-MMT mit einer 1.40 mM Startkonzentration bei RT mehr als vier Tage für die vollständige Interkalation benötigt, verkürzt sich die Reaktionszeit bei Reflux auf knapp einen Tag. Dieser Trend lässt sich auch bei Fe-MEPE beobachten.

Die Ursache für die schnellere Einlagerung des MEPE liegt in der Art der Interkalation. Bei einer Lösungsinterkalation wird die verringerte Entropie durch die freiwerdenden Lösungsmittelmoleküle ausgeglichen. Auffällig ist das Fe-MEPE tendenziell besser interkaliert wird. Der MEPE Anteil liegt im Vergleich zu Ni-MEPE bei vergleichbaren Reaktionsbedingen etwa 6 Gewichtsprozent höher. Nur die Interkalationen mit einer Anfangskonzentration von 0.35 mM folgen nicht diesem Trend. Die Ursache für den tendenziell höheren Fe-MEPE Anteil liegt in deren chemischen Aufbau. Die Interkalierung von Kationen verläuft je nach Metallion unterschiedlich schnell.¹⁷² Es ist bekannt, dass Fe(II) im Vergleich zu Ni(II) stärker an die MMT-Oberfläche adsorbiert wird.¹⁷³ Unter der Annahme, dass das Adsorptionsverhalten der Metallionen auf die Interkalierung von MEPE übertragen werden kann, erklärt dies die beobachtete stärkere Interkalation von Fe-MEPE in Montmorillonite. Um die Interkalierung weiter zu untersuchen, werden die Nanokomposite mittels Pulverdiffraktometrie untersucht.

Tabelle 6: Die Menge an interkalierten MEPE lässt sich durch MEPE-Startkonzentration und die Reaktionstemperatur beeinflussen.

	mmol/l	Rührzeit	Temperatur	wt % MEPE im Nanokomposit
Fe-MEPE	0.35	41 h	RT	4
	1.40	135 h	RT	16
	1.40	23 h	Reflux in H ₂ O	23
	2.80	135 h	RT	17
Ni-MEPE	0.35	100 h	RT	6
	1.40	104 h	RT	10
	1.40	24 h	Reflux in H ₂ O	17
	5.60	138 h	RT	17

Der Anteil an interkaliertem MEPE steht in direkten Zusammenhang mit der Verschiebung des *001* Reflexes zu kleineren Winkeln (siehe Abbildung 52). Fe-MEPE-MMT mit 4 wt % zeigt nur einen schwachen Reflex bei etwa $6^\circ 2\theta$. Bei Nanokompositen mit höherem MEPE-Anteil (16 bzw. 17 wt %) ist der *001* Reflex dagegen deutlich zu erkennen und zudem stärker verschoben. Dieser Trend tritt auch bei Ni-MEPE-MMT auf. Das Nanokomposit mit dem geringsten Ni-MEPE Anteil von 6 wt % zeigt eine ähnlich diffuse Beugung wie Fe-MEPE-MMT (4 wt %). Bei einem erhöhten Anteil von 17 wt % an Ni-MEPE wird der Reflex stärker verschoben und intensiver. Es besteht ein Zusammenhang zwischen MEPE-Anteil und der Reflexintensität. Wird nur ein geringer Anteil an MEPE in der Zwischenschicht interkaliert, liegt in vielen Zwischenschichten Na⁺ vor. Der d-Abstand ist dementsprechend geringer. Durch die große Linienbreite der Reflexe kommt es so zur Überlagerung unterschiedlicher Reflexe und einer schwächeren Verschiebung des *001* Reflexes. Die Menge des zu interkalierenden MEPEs kann über die Startkonzentration und die Reaktionstemperatur beeinflusst werden. Nach der erfolgreichen Darstellung der MEPE-Nanokomposite ist im nächsten Kapitel die Verwendung in ERF beschrieben.

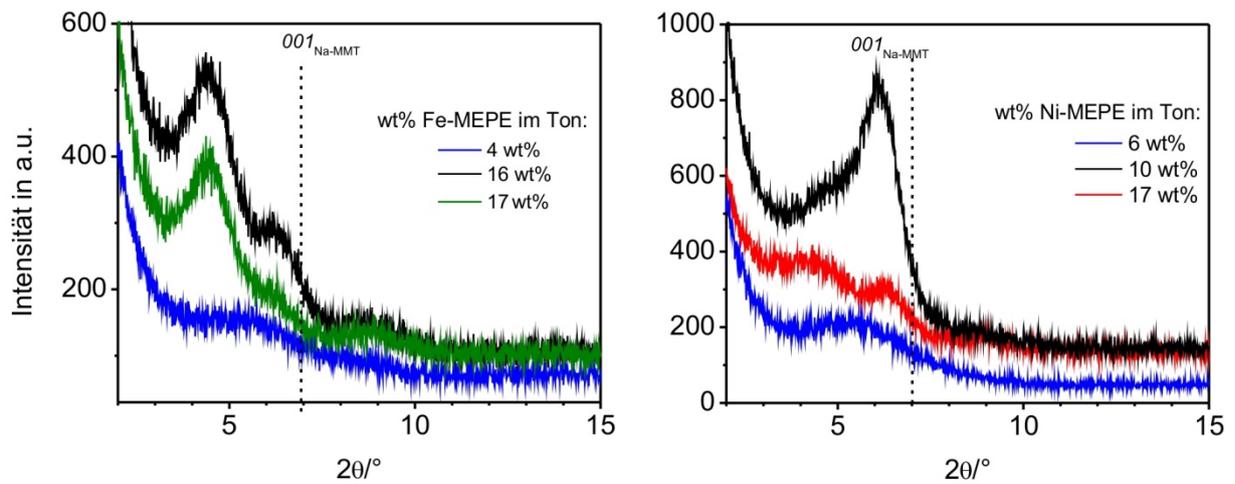


Abbildung 52: Pulverdiffraktogramme von Fe-MEPE-MMT (rechts) und Ni-MEPE-MMT (links) mit unterschiedlichem MEPE-Gehalt. Die Lage des 001 Reflexes hängt von der Menge an interkaliertem MEPE ab. Zum Vergleich ist die Lage des Na-MMT 001 Reflex durch die gestrichelte Linie angezeigt.

Elektrorheologische Untersuchungen

MEPE zeigen einen erkennbaren elektrorheologischen Effekt (vgl. Abbildung 39). Die auftretenden hohen Stromdichten und die schlechte Dispergierbarkeit machen jedoch die im letzten Abschnitt behandelte Interkalierung von MEPE in MMT notwendig. Ni-MEPE-MMT und Fe-MEPE-MMT werden auf ihre Verwendung in ERFs untersucht. Für die Präparierung der ERF werden die Nanokomposite mittels Mörser oder Kugelmühle zerkleinert. Mit der Kugelmühle kann eine größere Probenmenge reproduzierbar vermahlen werden. Die Proben werden anschließend bei 60 °C im Vakuum (3 mbar) getrocknet, um vorhandenes Wasser in den Proben zu entfernen. Dieser Schritt ist nötig, da Wasser den ER-Effekt beeinflusst.¹¹⁰ Das so vorbehandelte MEPE-MMT wurde in Silikonöl dispergiert. Für die Darstellung der ERF wird Silikonöl AK-10 als Träger verwendet. Es wurde bereits bei vergleichbaren ERFs eingesetzt und besitzt eine niedrige kinematische Basisviskosität von $10 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$. Mittels einer Kombination aus Mörser und Dispergiergerät (IKA Ultra-Turrax) kann eine homogene Dispersion hergestellt und vermessen werden. Die Homogenität ist wichtig für die Reproduzierbarkeit der Messungen. Fe-MEPE-MMT bildet wie in Abbildung 53 gezeigt im Vergleich zu reinem MEPE in Silikonöl eine gleichmäßigere Suspension. Die Ursache für die bessere Dispergierbarkeit, liegt in den Materialeigenschaften des Tons. Das Schichtsilikat ist härter als MEPE und lässt sich so besser mit vermörsern.



Abbildung 53: Dispersionen von Fe-MEPE, Nanofil 116 und Fe-MEPE-MMT in Silikonöl (von rechts nach links). Im Vergleich mit den Nanokompositen ist die schlechtere Homogenität der reinen MEPE-Silikonöl-Proben erkennbar.

Als Referenz ist auch dispergiertes Nanofil 116 (Na-MMT) gezeigt. Bei den so präparierten Proben werden die rheologischen Eigenschaften in Abhängigkeit eines E-Feldes gemessen.

MEPE-MMT in ERF

Um die Qualität des ER-Effekts zu beurteilen, werden Nanofil 116, Ni-MEPE und Ni-Tpy-MMT als Referenzen bzw. Blindproben eingesetzt. Ni-MEPE-MMT wurde nach Methode 1, also der Interkalation bei RT dargestellt (vgl. Experimentalteil). Der Anteil an Ni-MEPE im Ton beträgt 15 wt %. Im Rahmen dieser Arbeit werden die Proben mit Rotations- und Oszillationsversuchen untersucht. Im Gegensatz zu reinen Ni-MEPE-Proben zeigen Rotationsmessungen von Ni-MEPE-MMT keine Erhöhung der Schubspannung bei ansteigendem E-Feld. Dielektrizitätsmessungen zeigen, dass die auftretenden Scherkräfte während der Messung zu hoch sind. (vgl. S.110). Um Ni-MEPE-MMT auf seine elektrorheologischen Eigenschaften hin zu untersuchen, wurde auf Oszillationsversuche ausgewichen. Bei Oszillationsversuchen wird die Probe relativ geringen Deformationskräften ausgesetzt. Die Probe wird einer Scherung ausgesetzt und die daraus folgende Verzögerung wird vom Rheometer registriert. Derartige Oszillationsversuche werden für die Charakterisierung von elektrorheologischen Flüssigkeiten eingesetzt.^{75,103} Die rheologischen Kenngrößen sind die Frequenz ω und Deformation γ bzw. die Amplitude der Scherbewegung. Die Messungen von Ni-MEPE-MMT wurden mit einer konstanter Deformation $\gamma = 0.1$ und einer konstanter Kreisfrequenz von $\omega = 10 \text{ s}^{-1}$ durchgeführt.^{140,174} Die Deformation und die Frequenz wurden so ausgewählt, dass sich der Messbereich entsprechend des Pipkindiagramms (siehe Abbildung 54) im linear viskoelastischen Bereich bewegt. Das von *Parthasarathy* entwickelte Pipkindiagramm für ERFs beschreibt die Abhängigkeit des Rheologieverhaltens von der Kreisfrequenz ω und der Deformation γ . Je nach Wert verhält sich die ERF nichtlinear viskoelastisch, viskoplastisch, linear viskoelastisch oder wie eine Newtonsche Flüssigkeit. Die Temperatur während der Messung beträgt 20 °C und wird mittels eines Peltierelements konstant gehalten. Als Messaufbau wird eine Platte-Platte Geometrie verwendet. Durch die parallele Anordnung kann die elektrische Feldstärke nach Gleichung (8) berechnet werden, wobei E die angelegte Spannung und d den Plattenabstand bezeichnet.

$$E = \frac{U}{d} \quad (8)$$

Zuerst wird die Messung ohne elektrisches Feld durchgeführt, dann werden die E -Werte schrittweise erhöht. Man spricht von einem sogenannten Elektro-Sweep in Oszillation. Auf diese Weise erhält man Speichermodul G' und Verlustmodul G'' in Abhängigkeit vom elektrischen Feld J . Das Speichermodul G' ist ein Maß für die in der Probe gespeicherte Deformationsenergie und beschreibt das elastische Verhalten der Probe; also bei einer viskoelastischen Probe dessen Festkörpercharakter. Die verlorene Deformationsenergie, die während der Messung für Fließprozesse verbraucht wird, wird dagegen als Verlustmodul G'' bezeichnet. Das Verlustmodul ist ein Maß für das viskose Verhalten der Probe.

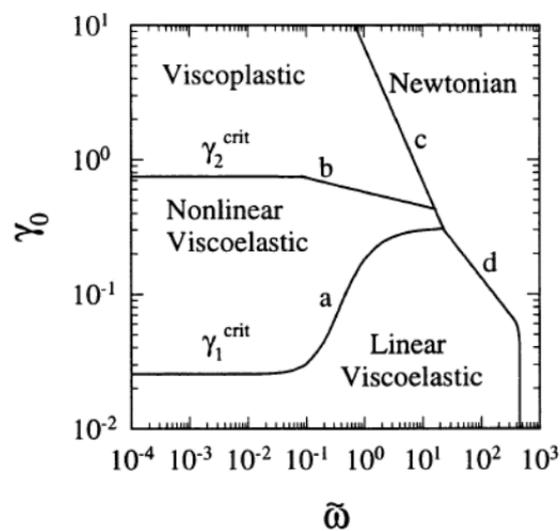


Abbildung 54: Das Pipkindiagramm zeigt das dynamische rheologische Verhalten von ERF in Abhängigkeit von der Frequenz ω und der Deformation γ . Je nach Wert verhält sich die ERF nichtlinear viskoelastisch (a), viskoplastisch (b), wie eine Newtonsche Flüssigkeit (c) oder linear viskoelastisch (d). Wiedergabe nach *Parthasarathy* mit Genehmigung des Elsevier Verlages.¹⁷⁵

In Abbildung 55a ist G' und G'' Verlauf einer ERF auf Ni-MEPE-MMT Basis (5 wt % Nanokomposit) unter Einfluss eines elektrischen Felds gezeigt. Die Erhöhung des elektrischen Feldes resultiert in einer Steigerung des Speichermoduls G' und des Verlustmoduls G'' . Wird das elektrische Feld ausgeschaltet, verringern sich Verlust- und Speichermodul.

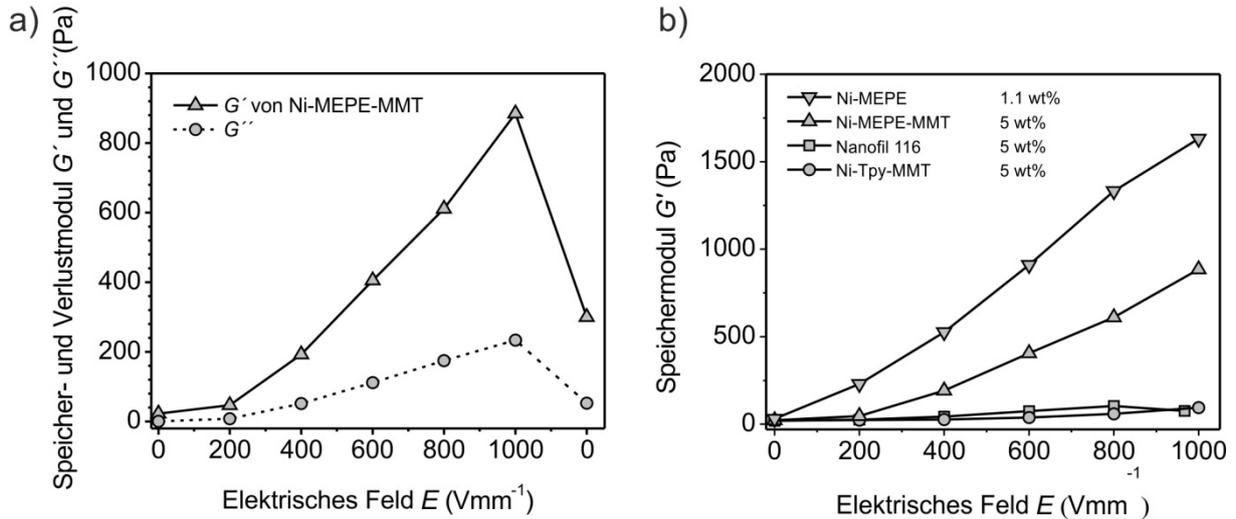


Abbildung 55a) Speichermodul G' und Verlustmodul G'' einer ERF mit 5 wt % Anteil an Ni-MEPE-MMT b) Vergleich der Speichermodule G' von ERF auf Ni-MEPE, Ni-MEPE-MMT, Nanofil 116 und Ni-Tpy-MMT Basis. Abbildung mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society.¹⁶³

Der ER-Effekt ist reversibel. Während der kompletten Messung ist G'' größer als G' . Das elastische Verhalten dominiert über das viskose Verhalten. Die Ni-MEPE-MMT Dispersion hat unter einem elektrischen Feld eine gelartige Konsistenz und zeigt demzufolge einen positiven elektrorheologischen Effekt. Die Ursache für den leicht erhöhten G' -Wert bei 0 Vmm⁻¹ liegt im Messaufbau. Die Spannung wird über einen Golddraht auf das Platte-Platte Messsystem übertragen. Die auftretende Reibung beeinflusst G'' und der Wert wird erhöht. Bei Ausschalten des E-Feldes kommt zusätzlich zu den Schleifkräften des Drahtes ein weiterer Effekt hinzu; die sich ausbildende Faserstruktur bleibt ohne das elektrische Feld eine gewisse Zeit bestehen. Speicher- und Verlustmodul verringern sich beim Abschalten des elektrischen Feldes, erreichen aber nicht die Startwerte von etwa 23 Pa. Um die Ergebnisse der Messungen richtig beurteilen zu können, müssen Messungen mit Vergleichs- und Referenzproben durchgeführt werden. Zu diesem Zweck werden die elektrorheologischen Eigenschaften von Ni-MEPE-MMT mit Ni-MEPE, unbehandelten Nanofil 116 und Ni-Tpy-MMT verglichen. Auf diese Weise kann ein Zusammenhang zwischen MEPE-Struktur und ER-Effekt erkannt werden. Der Vergleich der jeweiligen Speichermodule G' ist in Abbildung 55b gezeigt. Die Dispersion von reinem Ni-MEPE in Silikonöl (1.1 wt %) zeigt den stärksten Effekt mit einem Maximum von G' mit 1632 Pa bei 1 kVmm⁻¹. Weder das unbehandelte Montmorillonit, noch der interkalierte Nickelkomplex zeigen eine so starke Erhöhung des

Speichermoduls. Der ER-Effekt von Ni-MEPE-MMT wird also durch das eingelagerte MEPE verursacht. Der Anteil an MEPE in der Ni-MEPE-MMT-Dispersion beträgt insgesamt 0.8 wt %. Dieser geringe Anteil an ER-aktiver Substanz erklärt den im Vergleich zu Ni-MEPE schwächeren Effekt von Ni-MEPE-MMT. Ni-Tpy-MMT und Na-MMT zeigen nur eine schwache Ausprägung des ER-Effekts, da das ER-aktive MEPE fehlt. Es besteht ein Zusammenhang zwischen dem ER-Effekt und der eindimensionalen MEPE-Struktur. Diese Beobachtungen sind in Übereinstimmung mit den Messungen von reinem Ni-MEPE und Ni(Tpy)₂. Auch bei diesen Experimenten wird der ER-Effekt durch die MEPE-Struktur verstärkt (vgl. Abbildung 37).

Um den Effekt weiter zu untersuchen, werden Versuche mit verschiedenen Konzentrationen von MEPE-MMT in Silikonöl durchgeführt. Zu diesem Zweck werden vier ERF auf Ni-MEPE-MMT Basis mit 2, 3, 5 und 10 wt % Nanokomposit dargestellt und elektrorheologisch untersucht. Es gibt einen direkten Zusammenhang zwischen der Menge an eingesetzter aktiver Substanz und der Höhe des ER-Effektes.^{110,176} Bei Ni-MEPE-MMT ist diese Tendenz zu beobachten. Die ERF mit dem niedrigsten Gehalt an Nanokomposit zeigt den schwächsten Effekt, während die Charge mit dem höchsten Anteil den stärksten Effekt zeigt. Je mehr Partikel in der Dispersion polarisiert werden können, desto dichter ist ausgebildete Mikrostruktur. Diese Struktur bewirkt die Erhöhung des elastischen Anteils und damit des Speichermoduls G' . Aus den Messungen von Fe- und Ni-MEPE ist bekannt, dass der ER-Effekt durch das Metallion beeinflusst wird. Um diesen Sachverhalt für MEPE-MMT zu klären, wird Fe-MEPE-MMT elektrorheologisch untersucht.

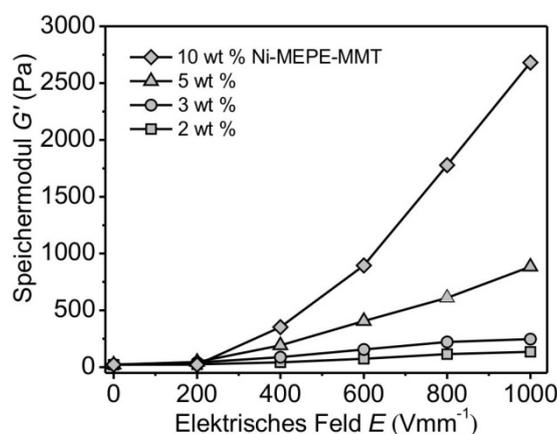


Abbildung 56: Die Abhängigkeit des ER-Effekts vom Massenanteil an Ni-MEPE-MMT in der ERF. Abbildung mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society.¹⁶³

Es wird eine ERF mit 10 wt % Fe-MEPE-MMT rheologisch untersucht. Der Kurvenverlauf von G' und G'' in Abhängigkeit eines E-Feldes ist in Abbildung 57a gezeigt. Bei einer schrittweisen Erhöhung der Spannung steigt das Speichermodul G' , sowie das Verlustmodul G'' an. Das Speichermodul übertrifft dabei das Verlustmodul. Demzufolge kann von einer Verfestigung der Dispersion ausgegangen werden. Bei Abschalten des elektrischen Feldes verringern sich G' und G'' . Der Ursprungswert von etwa 20 Pa wird durch die noch vorhandene Kettenstruktur und die schwachen Scherkräfte nicht erreicht. Um den ER-Effekt besser zu verstehen, wurden zwei Dispersionen mit unterschiedlichem Massenanteil (5 und 10 wt %) hergestellt und vermessen. Die entsprechenden Messungen des Speichermoduls in Abhängigkeit des elektrischen Feldes sind in Abbildung 57 b gezeigt.

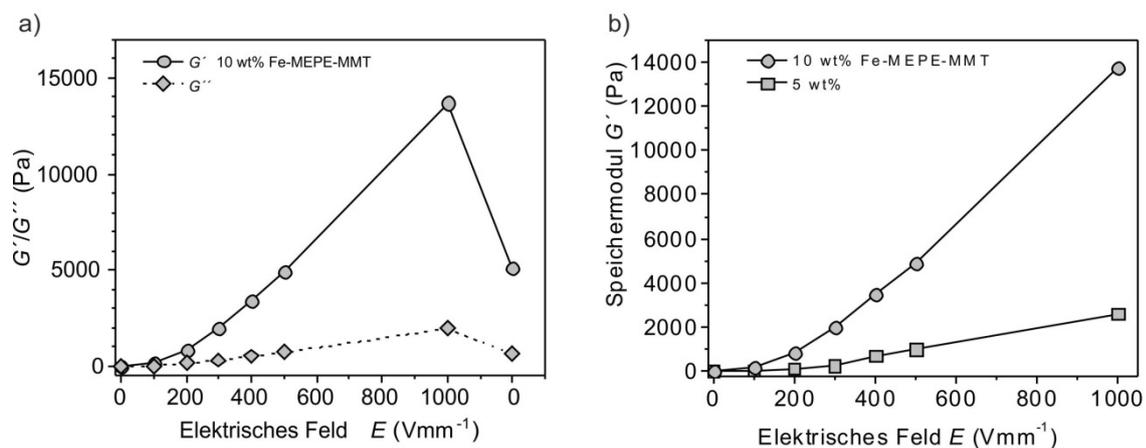


Abbildung 57: a) Speichermodul G' und Verlustmodul G'' einer ERF mit 10 wt % Anteil an Fe-MEPE-MMT b) Vergleich der Speichermodule G' einer 5 und 10 wt % ERF mit Fe-MEPE-MMT. Ein erhöhter Anteil an Nanokomposit resultiert in einem stärkeren ER-Effekt.

Im Vergleich zum Nickelkomposit weist Fe-MEPE-MMT eine größere Erhöhung des Speichermoduls auf. Die ERF mit 5 wt % Fe-MEPE-MMT zeigt bei 1 kVmm^{-1} ein Speichermodul G' von 2607 Pa und übertrifft damit Ni-MEPE-MMT. Die ERF mit 10 wt % Fe-MEPE-MMT zeigt einen Anstieg des Speichermoduls G' auf knapp 13000 Pa. Die Steigerung des Effekts ist durch die gering gewählte Deformation während der Messung erklärbar. In Tabelle 7 werden die MEPE-MMT mit verschiedenen literaturbekannten ERF-Systemen verglichen, um die Qualität des Effektes besser beschreiben zu können.

Tabelle 7: Vergleich der MEPE-MMT-ERF mit literaturbekannten Systemen.

Substanz	Anteil	G' (Pa)	γ	E-Feld (kVmm ⁻¹)	Temperatur (°C)
Ni-MEPE-MMT	10 wt %	2680	0.1	1	20
Fe-MEPE-MMT	10 wt %	13704	0.01	1	20
Zeolith 13X ¹¹⁴	10 vol %	600	0.1	1	25
		3000	0.01	1	25
Polyanilin ¹⁷⁷	20 wt %	800	0.1	1	25

Auf Grund der vielen Parameter bei der Probenpräparation und dem Messvorgang ist es schwierig ERF-Systeme untereinander zu vergleichen. *Cho* beschreibt eine ERF mit Zeolith X13, die unter ähnliche Bedingungen gemessen wurde wie MEPE-MMT.¹¹⁴ Im Vergleich dazu zeigen sowohl Ni-MEPE-MMT, als auch Fe-MEPE-MMT ein höheres Speichermodul G' . Auch eine ERF mit Polyanilin zeigt bei 1 kVmm⁻¹ ein schwächeres Speichermodul.¹⁷⁷

In Tabelle 8 sind zur Übersicht alle relevanten Werte der untersuchten ERF aufgelistet.

Tabelle 8: Übersicht über Speichermodul G' , Verlustmodul G'' und die Stromdichte J bei angelegtem E-Feld (1 kVmm⁻¹) von verschiedenen Systemen

Material	wt % ^{b)}	G' (Pa) 1 kVmm ⁻¹	G'' (Pa) 1 kVmm ⁻¹	Stromdichte J (μAcm ⁻²) 1 kVmm ⁻¹
Ni-MEPE	0.5	1014	116	35
	1.1	1632	160	51
	1.6	2278	191	47
Ni-MEPE-MMT	2 (0.3) ^c	136	33	0.01
	3 (0.5) ^c	247	57	0.01
	5 (0.8) ^c	885	234	0.02
	10 (1.5) ^c	2680	1049	0.01
Ni-Tpy-MMT	5 (0.8) ^c	51	6	0.01
Fe-MEPE	1.1	980	80	25
	1.6	1531	188	45

	2.2	1908	233	20
Fe-MEPE- MMT	5 (0.8) ^{c,d}	2607 ^{d)}	271 ^{d)}	0.01
	10 (1.6) ^{c,d}	13704 ^{d)}	1954 ^{d)}	0.01
Montmorillonit	5	76	33	51
	10	420	105	51

^b in Silikonöl ^c Der Gewichtsanteil an reinem MEPE in der Dispersion wird in Klammern angezeigt ^d Deformation $\gamma=0.01$ bei Fe-MEPE-MMT

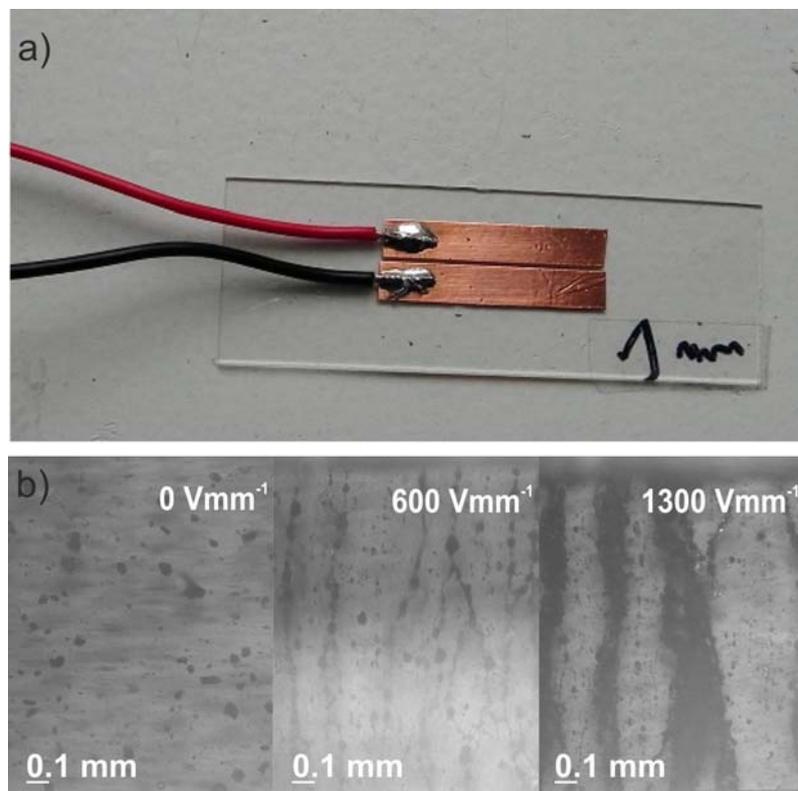


Abbildung 58: a) Präparierter Objektträger mit Kupferband und Kabeln um die Struktur der ERF bei angelegtem E-Feld zu untersuchen b) 10 wt % Ni-MEPE-MMT Dispersion in Silikonöl unter verschiedenen starken E-Feldern. Eine Erhöhung des E-Feldes führt zu einer sichtbaren Strukturbildung. Abbildung mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society.¹⁶³

Um den Aufbau der Kettenstruktur bei Anlegen eines E-Feldes zu untersuchen, wurden die ERFs im Lichtmikroskop untersucht.¹⁷⁸ Zu diesem Zweck wird ein Objektträger mit zwei parallel verlaufenden Kupferbändern im Abstand von 1 mm präpariert (siehe Abbildung 58a).

An die Kupferbänder werden Kabel für eine Spannungsquelle (FuG Elektronik HCP 14-12500) gelötet. Auf diese Weise kann eine Substanz bei angelegtem E-Feld mikroskopisch betrachtet werden. Abbildung 58b zeigt eine Ni-MEPE-MMT Dispersion in Silikonöl bei 0, 600 und 1300 Vmm⁻¹. Während bei 0 Vmm⁻¹ nur einzelne Partikel und keine Struktur zu erkennen ist, bilden sich bei 600 Vmm⁻¹ erste Fasern aus. Wird das E-Feld erhöht, verdichtet sich die Faserstruktur und die einzelnen Stränge sind klar erkennbar. Diese Verstärkung der Faserstruktur korreliert mit den Messungen des Speicher- und Verlustmoduls. Eine Erhöhung des elektrischen Feldes resultiert in einem erhöhten Speichermodul. Der elastische Anteil der Probe wird durch die ausgebildete Faserstruktur erhöht.

Polarisierungsverhalten von MEPE-MMT

Um die Ursache des ER-Effekts von MEPE-MMT zu verstehen, werden die ERF mit dielektrischer Breitbandspektroskopie untersucht. Ni-MEPE-MMT wird als Referenz für die dielektrischen Eigenschaften von MEPE-ERF verwendet. Als Vergleichsproben werden Ni-Tpy-MMT und Nanofil 116 eingesetzt. Auf diese Weise kann der Einfluss der MEPE-Struktur auf die Polarisation untersucht werden. Alle Proben wurden als ERF Dispersionen in Silikonöl (10 wt %) bei 25 °C gemessen. Bei der dielektrischen Breitbandspektroskopie wird die Polarisation der Probe in Abhängigkeit einer Wechselspannung mit unterschiedlichen Frequenzen untersucht. Da der ER-Effekt von der Grenzflächenpolarisation¹²³ bestimmt wird, kann so der Effekt durch eine elektrochemische Messmethode quantifiziert werden. Zwischen den Platten des Kondensators wird die Probe einer Wechselspannung mit ansteigender Frequenz ausgesetzt. Die Probe verursacht wiederum durch Polarisationsprozesse eine Phasenverschiebung der angelegten Frequenz. Diese Phasenverschiebung kann mittels einer Kompensationsschaltung gemessen werden. Die Impedanz der Probe Z_{ERF} ist über Gleichung (9) mit der dielektrischen Leitfähigkeit ε verbunden. Innerhalb der Gleichung beschreibt f die Frequenz der angelegten Wechselspannung, ε' die dielektrische Konstante, ε'' das dielektrische Verlustmodul und C_0 die Kapazität des Messplattenkondensators im Vakuum.

$$\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \frac{-i}{2\pi f Z_{ERF} C_0} \quad (9)$$

Auf diese Weise kann über die gemessene Impedanz die dielektrische Konstante ε' und das dielektrische Verlustmodul ε'' bestimmt werden. Der Realteil ε' (manchmal auch als Permittivität bezeichnet) ist ein Maß für die Wirkleistung, während der Imaginärteil ε'' einen Wirkverlust beschreibt. Mit ε' und ε'' können zwei wichtige Kenngrößen von ERFs bestimmt werden. Die Stärke der Polarisation kann mittels der dielektrischen Konstante ε' bestimmt werden, während die Geschwindigkeit der Polarisation über ε'' berechnet werden kann. Werden die Werte der dielektrischen Konstante ε' mit Hilfe des Cole-Cole-Plots gegen Null und ins Unendliche extrapoliert, kann über die Differenz der beiden Werte die Stärke der Polarisation abgeschätzt werden.¹⁷⁹ $\Delta\varepsilon'$ kann mit der untenstehenden Gleichung (10) bestimmt werden.

$$\Delta\varepsilon' = \varepsilon'_0 - \varepsilon'_\infty. \quad (10)$$

Das Verlustmodul ε'' gibt Auskunft über die Polarisationsgeschwindigkeit.^{180,181} Um einen möglichst breiten Frequenzbereich abzudecken, werden die Messungen zwischen 10^{-1} und 4×10^6 Hz durchgeführt. Bei höheren Frequenzen kommt es auf Grund der Kapazität der Messzelle zu einem Messartefakt, das in einem Anstieg von ε' und ε'' resultiert.¹⁸² Da dieser Bereich für die durchgeführten Untersuchungen keine Relevanz besitzt, wird er in den untenstehenden Graphen nicht gezeigt.

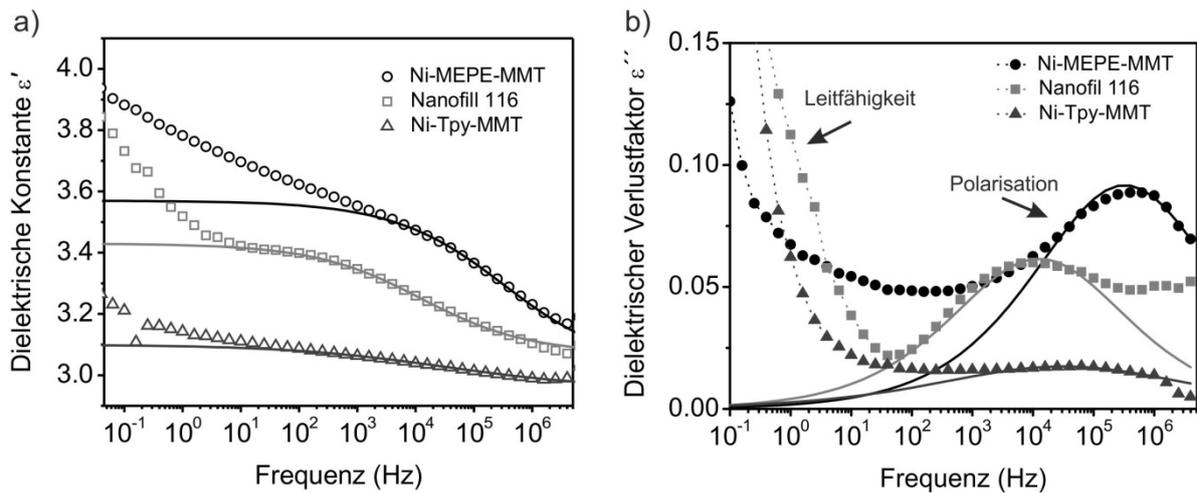


Abbildung 59: (a) Die dielektrische Konstante ε' und (b) der dielektrische Verlustfaktor ε'' von Ni-MEPE-MMT (10 wt %), Nanofil 116 und Ni-Tpy-MMT in Silikonöl in Abhängigkeit der Frequenz. Ni-MEPE-MMT zeigt im Vergleich zu Ni-Tpy-MMT und Nanofil 116 eine stärkere und schnellere Polarisation.

In Abbildung 59 werden die dielektrischen Eigenschaften einer ERF mit Ni-MEPE-MMT (10 wt %) im Vergleich mit Nanofil 116 und Ni-Tpy-MMT gezeigt. Um die Graphen vollständig auszuwerten, ist es nötig die Kurven mit einem modifiziertem Cole-Cole Plot (vgl. Gleichung 11) zu fitten und aus dem Fit die relevanten Werte ε'_0 , ε'_∞ und τ zu ermitteln.¹⁸³

$$\varepsilon^* = \varepsilon' + i\varepsilon'' = \varepsilon'_\infty + \frac{\varepsilon'_0 - \varepsilon'_\infty}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (11)$$

In Gleichung 11 bezeichnet ω die Kreisfrequenz und τ die dielektrische Relaxationszeit der Grenzflächenpolarisation. Die Relaxationszeit τ ist über Gleichung (12) mit f_{max} der maximalen Frequenz des dielektrischen Verlustfaktors ε'' verknüpft.

$$\tau = \frac{1}{2\pi f_{max}} \quad (12)$$

Der Ausdruck $(1-\alpha)$ in (11) beschreibt die Verteilung der Relaxationszeit über den Frequenzbereich. Mit $\alpha = 0$ repräsentiert die Gleichung ein Debye-Dielektrikum mit einer scharfen Relaxationszeit.

Tabelle 9: Die dielektrischen Parameter aus dem Cole-Cole Plot der untersuchten ERF.

	ε'_0	ε'_∞	$\Delta\varepsilon'$	τ (s)	α
Ni-MEPE-MMT	3.57	3.02	0.55	3.1×10^{-6}	0.59
Nanofil 116	3.42	3.07	0.43	4.5×10^{-5}	0.65
Ni-Tpy-MMT	3.10	2.96	0.14	3.2×10^{-5}	0.70

Mittels des Cole-Cole Plots können die relevanten ε'_0 und ε'_∞ Werte direkt aus Abbildung 59a abgelesen werden. In Tabelle 9 sind die mittels des Cole-Cole Plots ermittelten dielektrischen Eigenschaften der Nanokomposite aufgeführt. Ni-MEPE-MMT besitzt im Vergleich mit 0.55 den höchsten gemessenen $\Delta\varepsilon'$ -Wert. Die ERF mit Nanofil 116 und Ni-Tpy-MMT zeigen mit 0.43 bzw. 0.14 eine schlechtere Polarisation. Die elektrorheologischen Messungen bestätigen dieses Ergebnis. Ni-MEPE-MMT zeigt den stärksten Effekt, während Nanofil 116 und Ni-Tpy-MMT nur über einen schwachen ER-Effekt verfügen. Diese Reihenfolge wird auch beim Vergleich der $\Delta\varepsilon'$ -Werte eingehalten. Damit ist eine Korrelation zwischen den dielektrischen Werten in Tabelle 9 und den elektrorheologischen Messungen aus Abbildung 56 vorhanden. Neben der dielektrischen Konstante ε' ist auch der Verlustfaktor für die Ausprägung des ER-Effekts entscheidend. Die typische Kurvenform des dielektrischen Verlustfaktors ε'' kommt durch die Überlagerung zweier Prozessen zustande.

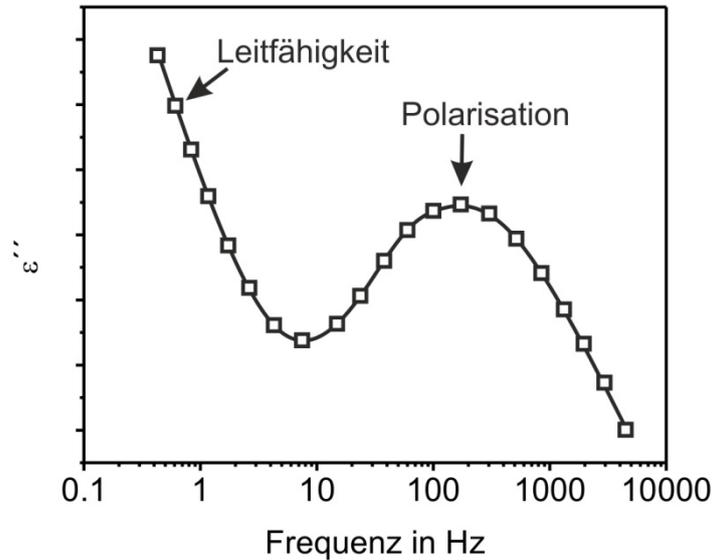


Abbildung 60: Gezeigt ist eine schematische Auftragung des Verlustmoduls ε'' gegen die Frequenz f der angelegten Wechselfspannung. Die Kurve zeigt die ideale Form eines Relaxationsprozesses, der eine Überlagerung von Polarisation und Leitfähigkeit darstellt.

Eine idealisierte Form ist in Abbildung 60 gezeigt. Bei niedrigen Frequenzen steigt ε'' auf Grund der Leitfähigkeit an, bei höheren Frequenzen dominiert ein breiter Peak, der durch Orientierungs- oder Raumladungspolarisation verursacht wird. Dieser Peak beschreibt den dielektrischen Verlust durch Ladungsbewegungen innerhalb der Partikel und damit die eigentliche Grenzflächenpolarisation. Der Cole-Cole-Plot kann nur die Polarisation und nicht die Leitfähigkeit beschreiben. Aus der Lage der Relaxationszeit τ können Aussagen zur Polarisationsgeschwindigkeit getroffen werden. Befindet sich das Maximum des Peaks unterhalb von 10^2 Hz, ist die Polarisation zu langsam. Wie in Abbildung 61a gezeigt, können dann die einzelnen Partikel nicht schnell genug eine Faserstruktur aufbauen. Liegt das Maximum dagegen über 10^5 Hz, ist die Polarisation zu schnell. Eine Kettenbildung tritt ein, aber die Anziehungskräfte zwischen den Partikeln sind untereinander zu schwach. Die von außen wirkende Scherkraft ist zu groß und die Kettenstruktur wird zerstört. Liegt das Maximum zwischen 10^2 und 10^5 Hz ist die ausgebildete Mikrostruktur stabil genug, um höheren Scherkräften zu widerstehen.^{180,184} Die Polarisation liegt bei Ni-MEPE-MMT in einem Bereich zwischen 10^4 und 4×10^6 Hz (vgl. Abbildung 61). Die Polarisationsgeschwindigkeit ist damit relativ schnell. Aus dem Cole-Cole-Fit erhält man ebenfalls eine kurze Relaxationszeit τ mit $3,1 \times 10^{-6}$ s.

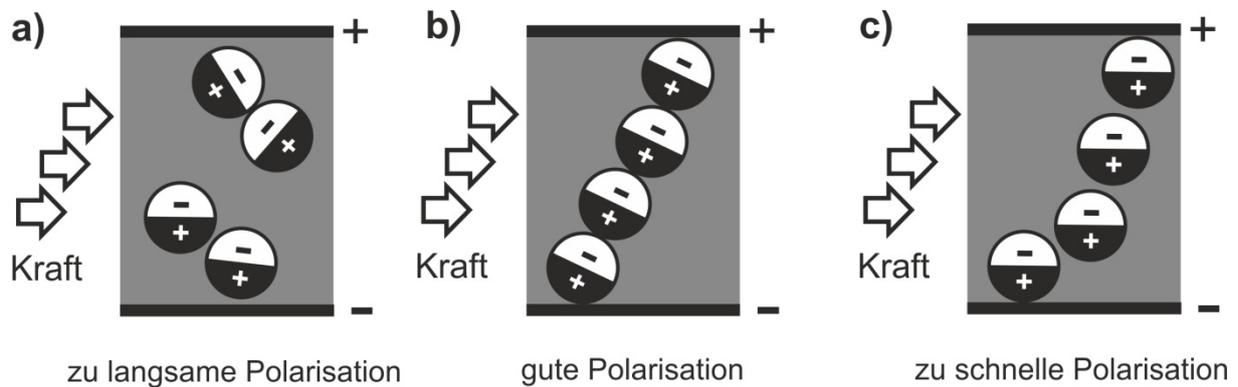


Abbildung 61: Der Einfluss der Polarisationsgeschwindigkeit auf den ER-Effekt. Nur bei einer Polarisationsgeschwindigkeit zwischen 10^2 und 10^5 Hz ist die Kettenstruktur stabil genug um einer stärkeren Kraft zu widerstehen.

Diese schnelle Polarisation ist die Ursache für den nicht messbaren ER-Effekt bei Rheologiemessungen in Rotation. Im Mikroskop (siehe Abbildung 58b) sind die faser- bis säulenartigen Strukturen im E-Feld erkennbar. Die ausgebildeten Strukturen können aufgrund der schnellen Polarisation den Scherkräften während der Messung nicht standhalten. Da bei Oszillationsmessungen geringere Kräfte auftreten, kann mit dieser Methode der ER-Effekt für MEPE-MMT nachgewiesen werden. Bei klassischen ERF-Anwendungen, wie Dämpfern, treten Kräfte von etwa 4000 N auf.¹⁸⁵ Eine kommerzielle Anwendung von ERF auf MEPE-MMT-Basis ist deswegen nicht ohne weiteres zu realisieren. Bei speziellen Anwendungen wie haptischen Systemen oder Mikrofluiden werden jedoch weitaus geringere Kräfte benötigt.

Untersuchung der Stromdichten

Ein Hauptziel der Interkalierung von MEPE in MMT war die Verringerung der Stromdichte J , die gemäß (13) definiert ist. Die Stromdichte beschreibt wieviel Strom I in einer Sekunde durch einen Leiter mit einem bestimmten Leiterquerschnitt A fließt.

$$J = \frac{I}{A} \quad (13)$$

Durch den Aufbau der Faserstruktur kommt es bei Anlegen eines elektrischen Feldes zu einem Stromfluss in der ERF. Die Leitfähigkeit kann durch *quasi-one dimensional variable range hopping* beschrieben werden.¹⁸⁶ In diesem Modell bewegen sich die Ladungen entlang einer eindimensionalen Kette von einem festen Energiezustand unterhalb der Fermienergie zu einem freien Energiezustand oberhalb der Fermienergie. So kann es bei Anlegen eines E-Feldes zu hohen Stromdichten kommen. Dies stellt einen Nachteil für technische Anwendung von ERF dar. Hohe Stromdichten führen zu einem erhöhten technischen Aufwand, da die gegebene Spannung konstant gehalten werden muss.^{141,108} Der ERF-Effekt, wird wie bereits erwähnt, durch die Grenzflächenpolarisation bestimmt. An den Phasengrenzen bilden sich Ansammlungen von positiven und negativen Ladungen. Durch *quasi-one dimensional variable range hopping* kommt es zu einem Ladungsaustausch zwischen den Grenzflächen, der in hohen Stromdichten resultieren kann. Durch die Verringerung der Ionenbeweglichkeit kann die Leitfähigkeit und damit die Stromdichte verringert werden.¹⁸³ Durch die Interkalierung soll die Ionenbeweglichkeit herabgesetzt werden. Die in Tabelle 8 aufgeführten Stromdichten von MEPE-MMT und reinem MEPE bestätigen diese Theorie. Die Interkalierung vermindert die Stromdichte, allerdings geht dies mit einem geringeren ER-Effekt einher. Um den Verlauf der Stromdichten besser zu verstehen, wurde die Abhängigkeit der Stromdichte von Temperatur und E-Feld untersucht. Dazu wird eine ERF mit Ni-MEPE-MMT zwischen 20 und 80 °C unterschiedlichen Spannungen ausgesetzt. Wie in Tabelle 10 zu sehen, ist J bei Ni-MEPE-MMT bei 1 kVmm⁻¹ über einen Temperaturbereich von 20 bis 80 °C stabil. Auch bei höheren Spannungen bleibt die Stromdichte unter 0.04 μAcm⁻². Der erste Durchschlag wird erst bei 4 kVmm⁻¹ und 80 °C beobachtet. Um die Werte der ermittelten Stromdichten einordnen zu können, wird eine kommerziell erhältliche ERF der Firma Fluidicon auf der Basis von modifizierten Zeolithen unter den gleichen

Bedingungen vermessen. Im Gegensatz zu Ni-MEPE-MMT zeigt die kommerzielle ERF Werte bis zu $35 \mu\text{Acm}^{-2}$. Insbesondere führen hohe Temperaturen und E-Felder zu Durchschlägen. Dies ist ein bekanntes Verhalten für ERFs.¹⁴¹

Tabelle 10: Vergleich der Stromdichten von Ni-MEPE-MMT und einer kommerziellen ERF bei unterschiedlichen Temperaturen.

Ni-MEPE	Stromdichte J (μAcm^{-2}) ^a			
	20 °C			
1 kVmm ⁻¹	47			
Ni-MEPE-MMT	Stromdichte J (μAcm^{-2})			
	20 °C	40 °C	60 °C	80 °C
1 kVmm ⁻¹	0.005	0.005	0.005	0.005
2 kVmm ⁻¹	0.013	0.005	0.010	0.010
3 kVmm ⁻¹	0.046	0.010	0.015	0.02
4 kVmm ⁻¹	0.153	0.015	0.036	Durchschlag
kommerzielle ERF	20 °C	40 °C	60 °C	80 °C
1 kVmm ⁻¹	0.025	0.632	1.275	7.903
2 kVmm ⁻¹	0.296	2.254	7.541	35.436
3 kVmm ⁻¹	0.750	4.375	16.800	Durchschlag
4 kVmm ⁻¹	1.428	7.128	Durchschlag	Durchschlag

^a Die Stromdichte wurde gemäß Gleichung (13) mit $A= 19.613 \text{ cm}^2$ berechnet.

Durch die gezeigten Versuche konnte der Zusammenhang zwischen Stromdichte und MEPE-Gegenion belegt werden. Die Montmorillonitschichten als Makroanionen vermindern die Ladungsträgerbeweglichkeit und verringern so die Stromdichte der ERF.

Zusammenfassung

Im zweiten Teil der Arbeit wurden die elektrorheologischen Eigenschaften von MEPE und Nanokompositen aus Montmorillonit und MEPE untersucht. ERFs auf der Basis von Fe- und Ni-MEPE zeigen einen ausgeprägten ER-Effekt. Das Speichermodul G' erhöht sich im E-Feld von 23 auf 2278 Pa. ER-Messungen mit den korrespondierenden Komplexen weisen nur einen schwachen ER-Effekt auf. Die eindimensionale Kettenstruktur des MEPE verstärkt den elektrorheologischen Effekt. Um die schlechte Dispergierbarkeit und die hohen Stromdichten von bis zu $47 \mu\text{Acm}^{-2}$ zu verringern, wurden Ni- und Fe-MEPE in Montmorillonit interkaliert. Die Interkalation von Ni-MEPE in MMT wurde durch verschiedene Analysemethoden nachgewiesen. FT-IR zeigt die MEPE-Banden und den Anionenaustausch und belegt so die Interkalation. TG-DTA und DSC Messungen zeigen eine verzögerte Zersetzung von Ni-MEPE-MMT, die charakteristisch für interkalierte Substanzen ist. Im Pulverdiffraktogramm von Ni-MEPE-MMT ist die Verschiebung des basalen 001 Reflexes zu niedrigeren Winkeln deutlich zu erkennen. Dies ist ein klarer Beleg für die Interkalierung von Ni-MEPE in die Zwischenschicht des Schichtsilikats bei gleichzeitiger Erhaltung der periodischen Schichtstruktur. Des Weiteren wurde die Interkalation von Fe-MEPE untersucht. Für die Interkalierung von Fe-MEPE muss das Schichtsilikat frei von Fe_2O_3 sein. Der Anteil von MEPE im Schichtsilikat kann über die Reaktionstemperatur und die MEPE-Anfangskonzentration gesteuert werden. Untersuchungen der ERFs aus Ni-MEPE-MMT mit Platte-Platte Rheometer ergaben eine Erhöhung des Speichermoduls G' im E-Feld bis zum Faktor 100 auf knapp 2700 Pa. Um den Einfluss der Kettenstruktur von MEPE zu verifizieren, wurden Vergleichsmessungen mit Ni-Tpy-MMT und unbehandelten Na-MMT durchgeführt. Beide Substanzen zeigten einen erheblich schwächeren ER-Effekt von 51 Pa für Ni-Tpy-MMT und 420 Pa Na-MMT. Der stärker ausgeprägte ER-Effekt von Ni-MEPE-MMT ist in Übereinstimmung mit den Untersuchungen an reinem MEPE. Der Effekt ist vom Massenanteil des Nanokomposits in der ERF abhängig. Eine 10 wt % Ni-MEPE-MMT Dispersion erreichte G' -Werte von knapp 2680 Pa, während eine 5 wt % ERF eine Steigerung auf 885 Pa zeigte. Die Untersuchungen von Fe-MEPE-MMT zeigten ebenfalls einen ER-Effekt. Alle dargestellten MEPE-MMT zeigen bei 20°C und einem Feld von 4kVmm^{-1} eine Stromdichte von unter $0.15 \mu\text{Acm}^{-2}$ und weisen damit eine um den Faktor 10 geringere Stromdichte als kommerziell erhältliche ERFs auf. Die dem ER-Effekt zu Grunde

liegende spannungsinduzierte Strukturbildung konnte mittels Lichtmikroskopie sichtbar gemacht werden. Dielektrische Breitbandspektroskopie bestätigte den positiven Einfluss der MEPE-Struktur auf den ER-Effekt. Durch die Breitbandspektroskopie wurde zudem die relativ schnelle Polarisationsgeschwindigkeit von Ni-MEPE-MMT von 3.1×10^{-6} s deutlich.

Summary

The second part of the work deal with the electrorheological properties of MEPE and the corresponding nanocomposites. First examinations of neat MEPEs show a distinctive electrorheological effect. The storage modulus G' of Ni-MEPE in silicon oil increases from 23 to 2278 Pa under an electric field. Measurements of the corresponding complexes show only a weak effect. The one-dimensional structure of MEPE supports the electrorheological effect. The poor dispersibility and the high current density up to $47 \mu\text{Acm}^{-2}$ made the intercalation of MEPE into MMT necessary. The intercalation was proofed by different techniques. FT-IR shows the MEPE bands and the exchange of the anions verifying the intercalation of MEPE. Thermoanalytical methods like TG-DTA and DSC reveal a higher decomposition temperature for Ni-MEPE-MMT. This is characteristic for intercalated compounds. The powder diffractogram shows that the basal 001 reflex is shifted to lower angles. This proofs the intercalation of MEPE into the interlayer under the maintenance of the periodic structure. Whereas first experiments were focused on the intercalation of Ni-MEPE, later experiments used Fe-MEPE. In contrast to Ni-MEPE Montmorillonite has to be purified from iron oxide impurities before an intercalation. The amount of MEPE in the clay can be controlled by varying the reaction temperature and the starting concentration. Ni-MEPE-MMT was examined for its electrorheological behavior in a plate-plate rheometer showing under an electric field an increase of G' by the factor hundred. The influence of the chain structure was examined by measuring neat MMT and Ni-Tpy-MMT. Both materials show lower ER activity. Ni-Tpy-MMT rises to 51 Pa, whereas MMT goes to 420 Pa. This result is in accordance with the measurements of neat MEPE. The weight percent of nanocomposite in the ERF increases the strength of the effect. 10 wt % Ni-MEPE-MMT dispersion reaches G' values of nearly 2700 Pa, whereas 5 wt % ERF increases to 885 Pa. Fe-MEPE-MMT has a comparable ER activity. All MEPE-MMT reveal at $20\text{ }^\circ\text{C}$ and 4 kVmm^{-1} a current density below $0.15 \mu\text{Acm}^{-2}$. This is more than ten times lower than commercially available ERFs. The ER-effect is caused by a fiber- or column-like microstructure. It was possible to visualize this structure by using optical microscopy. Also dielectric broadband spectroscopy confirmed the electrorheological effect of MEPE in composites. Ni-MEPE-MMT possess a relative fast polarization time of 3.1×10^{-6} s.

Experimentalteil

Allgemeine Arbeits- und Messtechniken

Infrarotspektren wurden mit einem FT/IR-4100 Spektrometer (Jasco Corporation) aufgenommen. Die Proben wurden als KBr-Presslinge in Transmission bei Raumtemperatur gemessen.

^1H -NMR Spektren wurden an einem Fourier 300 Spektrometer (Bruker BioSpin AG) mit einer Anregungsfrequenz von 300.1 MHz aufgenommen. Als Locksubstanz wurden deuteriertes Chloroform CDCl_3 (interner Standard 7.26 ppm) und deuteriertes Wasser D_2O (interner Standard 4.79 ppm) verwendet. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

^{13}C -NMR Spektren wurden an einem Fourier 300 Spektrometer (Bruker BioSpin AG) mit einer Anregungsfrequenz von 75.5 MHz aufgenommen. Als Locksubstanz wurde deuteriertes Chloroform CDCl_3 (interner Standard 7.26 ppm) eingesetzt. Alle ^{13}C -Spektren wurden ^1H -breitbandentkoppelt aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden mit der Software ACD/NMR Processor Academic Edition der Firma Advanced Chemistry Development Inc. ausgewertet.

Differentialthermoanalytische und Thermogravimetrische Messungen wurden mit einer STA 429 bzw. einer TG 209 Iris (beide Netzsch-Gerätebau GmbH) aufgenommen. Die Proben wurden in einem Tiegel aus Aluminiumoxid eingewogen. Die Messungen wurden unter synthetischer Luft (Fließgeschwindigkeit 1.2 L/h) in einem Temperaturbereich von 20 bis 900 °C mit einer Heizrate von 10 K/min aufgenommen. Die emittierten Gase wurden mit einem gekoppelten Quadropol Massenspektrometer QMS 403 C Aeolus analysiert.

Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) wurde an einer Netzsch DSC 203 F1 Phoenix durchgeführt. Die Proben wurden in Aluminiumtiegel mit perforiertem Deckel eingewogen. Die Messungen wurden unter synthetischer Luft (Fließgeschwindigkeit 1.2 L/h) in einem Temperaturbereich von 20 bis 600 °C mit einer Aufheizrate von 10 K/min aufgenommen.

Zeta-Potentiale wurden mit einem Malvern Mastersizer (Malvern) gemessen. Die Proben wurden dazu mit Wasser verdünnt.

REM-Aufnahmen wurden mit einem Supra 25 der Firma Zeiss bei 3.0 kV aufgenommen. Die zu untersuchenden Substanzen wurden auf mit Kohlenstoff beschichtete Aluminiumträger aufgebracht und anschließend im Vakuum für 6 Sekunden bei 50 mA mit Gold besputtert.

Die chemische Zusammensetzung der Nanokomposite wurde an einem Atomemissionsspektrometer (AES) Vista-Pro CCD (Varian) ermittelt. Die Proben wurden für die Messungen mit Flusssäure aufgeschlossen.

Die Pulverdiffraktogramme wurden in Transmission von $2 - 45^\circ$ (2θ) mit einem STOE Stadi P Pulverdiffraktometer mit linearem PSD (Stoe & Cie, Cu $K_{\alpha 1}$, Ge-Monochromator) aufgenommen.

Die lichtmikroskopischen Aufnahmen wurden mit einem Leica DMRB Mikroskop aufgenommen. Die Objektträger wurden mit Kupferband beklebt und zwei Kabel mit Klemmanschluss angelötet. Die Hochspannung wurde mit einem Netzgerät (FuG Elektronik HCP 14 – 12500 mit modifiziertem Anschluss) erzeugt.

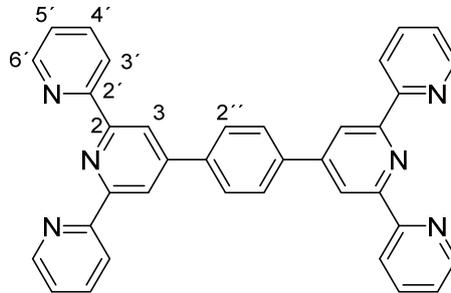
Die dielektrischen Spektren wurden in einem Frequenzbereich zwischen 10^{-1} und 10^6 Hz bei 25°C mit einem Impedanzanalysator Alpha Dielectric Analyzer (Novocontrol Technologies GmbH & Co KG) gemessen. Die Dispersionen wurden in einer Messzelle aus zwei Messingelektroden mit einem Teflonabstandsring vermessen. Die angelegte Wechselspannung betrug 1 V.

Die elektrorheologischen Messungen wurden an einem Rheometer (Physika MCR 301, Anton Paar) mit elektrorheologischer Messzelle ERD (Anton Parr) und einem Platte-Platte Messsystem (PP 50/E, 0.5 mm Spalt, Plattendurchmesser 49.972 mm). Die Temperatur betrug 20°C und wurde durch ein Thermostat und ein Peltierelement P-PTD 200 konstant gehalten. Die Gleichspannung wurde mit einem Netzteil (FuG Elektronik HCP 14 - 12500; $U_{\max} = 12.5$ V, $I_{\max} = 1$ mA) erzeugt. Speicher- und Verlustmodul wurden unter variierendem E-Feld in Oszillationsversuchen gemessen. Die Frequenz ω betrug 10 s^{-1} und die Deformation $\gamma = 0.1\%$

(Ni-MEPE-MMT) bzw. $\gamma = 0.01 \%$ (Fe-MEPE-MMT). Es wurden jeweils zehn Messpunkte bei einer elektrischen Feldstärke aufgenommen und daraus ein Mittelwert bestimmt. Die Werte für den Strom I wurden am Netzteil abgelesen und die Stromdichte gemäß Gleichung (13) mit einer Kreisfläche $A = 19.613 \text{ cm}^2$ bestimmt.

Verwendete Materialien

Chemikalie	Hersteller	Reinheit
2-Acetylpyridin	SAFC	> 99 %
Terephthalaldehyd	Sigma-Aldrich	99 %
Benzaldehyd	Chemikalienausgabe	zur Synthese
Nickelacetat Tetrahydrat	Sigma-Aldrich	98 %
Manganacetat Tetrahydrat	Fluka	99 %
Wasser	Millipore	Reinstwasseranlage
Eisenpulver CEP HS	BASF	99 %
Essigsäure	Roth	100 %
Nanofil 116	Rockwood Additives	keine Angaben
Natriumdithionit	Sigma-Aldrich	85 %
Natriumhydrogencarbonat	Roth	99 %
Natriumzitrat wasserfrei	Chemikalienausgabe	99 %
Silikonöl AK-10	Wacker Chemie	keine Angaben

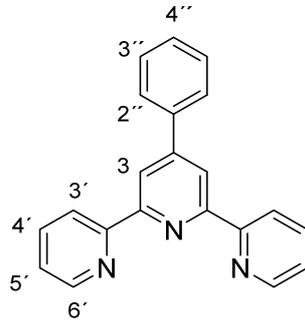
Darstellung der Nanokomposite und ERFsSynthese von Tpy-Ph-Tpy **27**

Die Synthese erfolgte in Anlehnung an *Winter*.²⁹ Das Rohprodukt wird in 75 % Essigsäure gelöst und durch die Zugabe von HBr (48 %) als Hydrobromid ausgefällt. Der gelbe Feststoff wird in VE-Wasser dispergiert und mit 4M KOH auf pH 7 eingestellt. Die entstehende Suspension wird mit Chloroform extrahiert und die organische Phase einrotiert. Der entstehende Feststoff wird aus 90 % Essigsäure umkristallisiert.

Ausbeute 34 % (hellgelber bis farbloser Feststoff)

¹H-NMR (CDCl₃-d, 300 MHz, δ): 8.81 (s, 4H₃), 8.77 (ddd, J= 7.9 Hz, 4H₆), 8.70 (ddd, J= 7.7, 4H_{3'}), 8.07 (s, 4H_{2''}), 7.91 (td, 4H_{4'}), 7.38 (td, 4H_{5'}) ppm.

Synthese von Tpy-Ph **28**:



Die Synthese erfolgte nach *Winter*.²⁹

Ausbeute 36 % (farbloser Feststoff)

¹H-NMR (CDCl₃-d, 300 MHz, δ): 8.80 (s, 2H₃), 8.71 (d, 2H_{6'}), 8.67 (d, 2H_{3'}), 7.90 (m, 4H_{4',2''}), 7.48 (m, 3H_{3'',4''}), 7.36 (t, 2H_{5'}) ppm.

Synthese von Ni-MEPE **29**

0.90 g Nicke(II)acetat Tetrahydrat werden in 150 ml 75 % Essigsäure gelöst und zu einer Lösung aus 1.52 g Tpy-Ph-Tpy **27** und 300 mL 75 % Essigsäure titiert. Die Titration wird bei Erreichen des Minimums der Leitfähigkeit beendet. Die Essigsäure wird abrotiert und der orange Feststoff in Wasser aufgenommen. Die entstehende Lösung wird im Tiefkühlschrank eingefroren und anschließend gefriergetrocknet.

Ausbeute 83 % (oranger Feststoff)

Synthese von Ni(Tpy)₂ **30**

Die Synthese erfolgte gemäß der Literatur.³⁸

Ausbeute 79 % (oranger Feststoff)

Synthese von Fe-MEPE **31**

0.10 g Eisenpulver werden unter Argon in 200 ml entgaster Essigsäure (90 %) auf Reflux erhitzt, bis das Eisenpulver vollständig abreagiert ist. Die so entstehende klare Lösung wird auf RT abgekühlt und 1.00 g Tpy-Ph-Tpy **27** in 200 ml Essigsäure (75 %) hinzugegeben. Die entstehende tiefblaue Lösung wird noch weitere 30 Minuten unter Argon bei RT gerührt. Die Essigsäure wird abrotiert und der blaue Rückstand in Wasser aufgenommen. Die entstehende Lösung wird im Tiefkühlschrank eingefroren und anschließend gefriergetrocknet.

Ausbeute 85 % (dunkelblauer Feststoff)

Synthese von Mn-MEPE **32**

Analog zu Ni-MEPE **29**. Statt Nickelacetat Tetrahydrat wird Manganacetat verwendet.

Ausbeute 72 % (gelber Feststoff)

Eisentfernung bei Montmorillonit nach *Mehra*¹⁷¹

10 g Nanofil 116 werden in 400 ml 0.3 M Zitratpuffer und 50 ml 1M NaHCO₃ aufgeschlämmt. Für den Zitratpuffer werden 115 g Natriumzitratdihydrat, 8,5 g Natriumhydrogencarbonat und 70 g Natriumchlorid in 1 L Wasser. Die Dispersion wird auf 80°C erwärmt und 10 g Natriumdithionit wird portionsweise hinzugegeben. Die Mischung wird 15 Minuten gerührt und anschließend auf RT abgekühlt. 100 ml gesättigte Natriumchloridlösung werden zur besseren Flokulation hinzugegeben und die entstehende Mischung zentrifugiert. Der komplette Vorgang wurde einmal wiederholt. Der so entstehende Feststoff wird über Nacht bei 60 °C getrocknet und anschließend gemörsert.

Ausbeute 46 % (graugrüner Feststoff)

Darstellung der Nanokomposite: Interkalierung bei RT

2.79 g Ni- MEPE **29** (3.89 mmol) werden im Ultraschallbad in 750 VE-Wasser gelöst und zu einer Nanofil 116-Dispersion (7.45 g) in VE-Wasser (750 ml) gegeben. Die Mischung wird 70 h bei RT gerührt und anschließend zentrifugiert. Der erhaltene Feststoff wird solange mit VE-Wasser gewaschen bis die Leitfähigkeit der Waschflüssigkeit konstant bleibt. Das so erhaltene Nanokomposit wird über Nacht bei 60 °C getrocknet und gemörsert. Ni-Tpy-MMT wird analog zu Ni-MEPE-MMT dargestellt. Die Herstellung von Fe-MEPE-MMT erfolgt analog, nur anstatt des unbehandelten Nanofil 116 wird das nach Mehra¹⁷¹ von Fe₂O₃ gereinigte Nanofil 116 verwendet. Man erhält ein oranges (Ni-MEPE-MMT) oder dunkelblaues (Fe-MEPE-MMT) Pulver

Ausbeute 63 %^{IV} (oranger oder dunkelblauer Feststoff)

Darstellung der Nanokomposite: Interkalierung unter Reflux

Ni-MEPE **29** (0.20 g, 0.28 mmol) bzw. Fe-MEPE **31** (0.20 g, 0.28 mmol) werden im Ultraschallbad in 200 ml VE-Wasser gelöst und zu einer Nanofil 116-Dispersion (0.50 g) in VE-Wasser (200 ml) gegeben. Bei Fe-MEPE-MMT wird anstatt des unbehandelten Nanofil 116 das nach Mehra¹⁷¹ von Fe₂O₃ gereinigte Nanofil 116 verwendet. Die Reaktionsmischung wird so lange erhitzt bis UV-Vis Messungen des filtrierten Überstands keine Veränderung mehr zeigen. Nach Ende der Reaktion wird die Dispersion zentrifugiert und solange mit VE-Wasser nachgewachengewaschen bis die Leitfähigkeit der Waschflüssigkeit konstant bleibt. Das so erhaltene Nanokomposit wird über Nacht bei 60 °C getrocknet und anschließen gemörsert. Man erhält ein oranges (Ni-MEPE-MMT) oder dunkelblaues (Fe-MEPE-MMT) Pulver

Ausbeute 57 %^{IV} (oranger oder dunkelblauer Feststoff)

^{IV} Bezogen auf die eingesetzten Massen von MMT und MEPE

Präparation der elektrorheologischen Flüssigkeiten

Die Nanokomposite (Methode 1) werden vor der ERF-Präparation im Vakuumofen bei 60 °C über Nacht getrocknet. Die Proben werden gemörsert und die entsprechende Menge an Nanokomposit in 2.15 ml (2.00 g) Silikonöl (Wacker AK-10) dispergiert. Zur Homogenisierung der Probe wird die ERF mit einem IKA T18 Ultraturrax für fünf Minuten dispergiert und zeitnah vermessen.

Literaturverzeichnis

1. W. M. Latimer, W. H. Rodebush, *J. Am. Chem. Soc.*, **1920**, *42*, 1419-1433.
2. L. H. Gade, *Chem. unserer Zeit*, **2002**, *36*, 168-175.
3. C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 5525-5534.
4. J. W. Steed, L. Atwood, *Supramolecular chemistry*, Wiley, Chichester, **2009**.
5. J.-M. Lehn, *Science*, **2002**, *295*, 2400-2403.
6. J.-M. Lehn, *Chem. Soc. Rev.*, *2007*, **36**, 151-160.
7. R. G. Jones, C. K. Ober, P. Hodge, P. Kratochvil, G. Moad, M. Vert, *Pure Appl. Chem.*, **2012**, 463.
8. L. Brunsveld, B. J. B. Folmer, E. W. Meijer, R. P. Sijbesma, *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, 4071-4098.
9. M. M. L. Nieuwenhuizen, W. P. J. Appel, E. W. Meijer, *Materials Science and Technology*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
10. S. Kelch, M. Rehahn, *Macromolecules*, **1999**, *32*, 5818-5828.
11. R. A. Fischer, I. Schwedler, *Angew. Chem.*, **2014**, *126*, 7209-7214.
12. U. S. Schubert, A. Winter, G. R. Newkome, *Terpyridine-based materials for catalytic, optoelectronic and life science applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2011**.
13. U. S. Schubert, H. Hofmeier, G. R. Newkome, *Modern terpyridine chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
14. L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, T. G. Mitina, V. A. Blatov, *Chem. Rev.*, **2014**, *114*, 7557-7580.
15. C. Janiak, J. K. Vieth, *New J. Chem.*, **2010**, *34*, 2366-2388.
16. D. G. Kurth, P. Lehmann, M. Schütte, *PNAS*, **2000**, *97*, 5704-5707.
17. V. A. Friese, D. G. Kurth, *Coord. Chem. Rev.*, **2008**, *252*, 199-211.
18. G. Schwarz, I. Haßlauer, D. G. Kurth, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2014**, *207*, 107-120.
19. A. Wild, A. Winter, F. Schlutter, U. S. Schubert, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, 1459-1511.

-
20. J. Hjelm, R. W. Handel, A. Hagfeldt, E. C. Constable, C. E. Housecroft, R. J. Forster, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 1073-1081.
 21. M. Chiper, M. A. R. Meier, D. Wouters, S. Hoepfener, C.-A. Fustin, J.-F. Gohy, U. S. Schubert, *Macromolecules*, **2008**, *41*, 2771-2777.
 22. G. F. Swiegers, T. J. Malefetse, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 3483-3538.
 23. C. Janiak, *Dalton Trans.*, **2003**, *14*, 2781-2804.
 24. M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Chem. Rev.*, **2011**, *112*, 675-702.
 25. A. Winter, U. S. Schubert, G. R. Newkome, *Terpyridine-based Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, 2012.
 26. R. Shunmugam, G. J. Gabriel, K. A. Amer, G. N. Tew, *Macromol. Rapid Commun.*, **2010**, *31*, 784-793.
 27. E. C. Constable, *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, *36*, 246-253.
 28. G. T. Morgan, F. H. Burstall, *J. Chem. Soc.(Resumed)*, **1932**, 20-30.
 29. A. Winter, A. M. J. van den Berg, R. Hoogenboom, G. Kickelbick, U. S. Schubert, *Synthesis*, **2006**, 2873-2878.
 30. F. Kröhnke, W. Zecher, J. Curtze, D. Drechsler, K. Pflegar, K. E. Schnalke, W. Weis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1962**, *1*, 626-632.
 31. F. Kröhnke, *Synthesis*, **1976**, *1976*, 1-24.
 32. J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 4906-4917.
 33. R. J. Doedens, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, *88*, 4847-4855.
 34. R. D. Hancock, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, 1500-1524.
 35. G. M. Cockrell, G. Zhang, D. G. van Derveer, R. P. Thummel, R. D. Hancock, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 1420-1430.
 36. R. H. Holyer, C. D. Hubbard, S. F. A. Kettle, R. G. Wilkins, *Inorg. Chem.*, **1966**, *5*, 622-625.
 37. R. Dobraua, F. Würthner, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2005**, *43*, 4981-4995.
 38. G. Schwarz, T. K. Sievers, Y. Bodenthin, I. Hasslauer, T. Geue, J. Koetz, D. G. Kurth, *J. Mater. Chem.*, **2010**, *20*, 4142-4148.
 39. U. Kolb, K. Büscher, C. A. Helm, A. Lindner, A. F. Thünemann, M. Menzel, M. Higuchi, D. G. Kurth, *PNAS*, **2006**, *103*, 10202-10206.
 40. H. Taube, *Chem. Rev.*, **1952**, *50*, 69-126.
-

41. L. H. Gade, *Koordinationschemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
42. R. Hogg, R. G. Wilkins, *J. Chem. Soc.(Resumed)*, **1962**, 341-350.
43. U. S. Schubert, O. Hien, C. Eschbaumer, *Macromol. Rapid Commun.*, **2000**, *21*, 1156-1161.
44. S. Schmatloch, M. F. González, U. S. Schubert, *Macromol. Rapid Commun.*, **2002**, *23*, 957-961.
45. M. Chiper, R. Hoogenboom, U. S. Schubert, *Macromol. Rapid Commun.*, **2009**, *30*, 565-578.
46. J. Husson, M. Knorr, *J. Heterocycl. Chem.*, **2012**, *49*, 453-478.
47. R. Dobraua, F. Würthner, *Chem. Commun.*, **2002**, *17*, 1878-1879.
48. S. Schmatloch, A. M. J. van den Berg, A. S. Alexeev, H. Hofmeier, U. S. Schubert, *Macromolecules*, **2003**, *36*, 9943-9949.
49. G. Schwarz, Y. Bodenthin, T. Geue, J. Koetz, D. G. Kurth, *Macromolecules*, **2009**, *43*, 494-500.
50. D. G. Kurth, M. Higuchi, *Soft Matter*, **2006**, *2*, 915-927.
51. T.-A. Asoh, H. Yoshitake, Y. Takano, A. Kikuchi, *Macromol. Chem. Phys.*, **2013**, *214*, 2534-2539.
52. M. Al-Hussein, W. H. de Jeu, B. G. G. Lohmeijer, U. S. Schubert, *Macromolecules*, **2005**, *38*, 2832-2836.
53. C. Rajadurai, O. Fuhr, R. Kruk, M. Ghafari, H. Hahn, M. Ruben, *Chem. Commun.*, **2007**, *25*, 2636-2638.
54. G. R. Whittell, I. Manners, *Adv. Mater.*, **2007**, *19*, 3439-3468.
55. X. Yan, F. Wang, B. Zheng, F. Huang, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 6042-6065.
56. S. Encinas, L. Flamigni, F. Barigelletti, E. C. Constable, C. E. Housecroft, E. R. Schofield, E. Figgemeier, D. Fenske, M. Neuburger, J. G. Vos, M. Zehnder, *Chem. Eur. J.*, **2002**, *8*, 137-150.
57. R. Dobraua, M. Lysetska, P. Ballester, M. Grüne, F. Würthner, *Macromolecules*, **2005**, *38*, 1315-1325.
58. E. A. Medlycott, G. S. Hanan, *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, *34*, 133-142.
59. E. A. Medlycott, G. S. Hanan, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, *250*, 1763-1782.
60. Y.-Q. Fang, N. J. Taylor, F. Laverdière, G. S. Hanan, F. Loiseau, F. Nastasi, S. Campagna, H. Nierengarten, E. Leize-Wagner, A. Van Dorsselaer, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 2854-2863.

-
61. A. K. Pal, G. S. Hanan, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, 6184-6197.
 62. M. I. J. Polson, E. A. Medlycott, G. S. Hanan, L. Mikelsons, N. J. Taylor, M. Watanabe, Y. Tanaka, F. Loiseau, R. Passalacqua, S. Campagna, *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 3640-3648.
 63. Y. Inokuma, S. Yoshioka, J. Ariyoshi, T. Arai, Y. Hitora, K. Takada, S. Matsunaga, K. Rissanen, M. Fujita, *Nature*, **2013**, *495*, 461-466.
 64. S. K. Hain, F. W. Heinemann, K. Gieb, P. Müller, G. Hörner und A. Grohmann, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 2010, 221-232.
 65. G. K. Pagenkopf, D. W. Margerum, *Inorg. Chem.*, **1968**, *7*, 2514-2519.
 66. B. Arezki, G. Schwarz, Y. Bodenthin, D. Luetzenkirchen-Hecht, C. Markert, R. Wagner, R. Frahm, D. G. Kurth, U. Pietsch, *ChemPhysChem*, **2011**, *12*, 405-410.
 67. F. S. Han, M. Higuchi, D. G. Kurth, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 2073-2081.
 68. F. H. Case, E. Koft, *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, *81*, 905-906.
 69. M.-P. Santoni, G. S. Hanan, B. Hasenknopf, A. Proust, F. Nastasi, S. Serroni, S. Campagna, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 3586-3588.
 70. H. G. O. Becker und R. Beckert, *Organikum: organisch-chemisches Grundpraktikum*, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
 71. F. S. Han, M. Higuchi, D. G. Kurth, *Org. Lett.*, **2007**, *9*, 559-562.
 72. P. Espinet, A. M. Echavarren, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 4704-4734.
 73. M. Kunishima, K. Hioki, A. Wada, H. Kobayashi, S. Tani, *Tetrahedron Lett.*, **2002**, *43*, 3323-3326.
 74. G. R. Dick, E. M. Woerly, M. D. Burke, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 2667-2672.
 75. E. C. Constable, M. D. Ward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1990**, *4*, 1405-1409.
 76. T. Wieprecht, M. J. Dubs, G. Schlingloff, WO Patent, 2005105303, **2005**.
 77. B. Singh, J. C. Collins, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1971**, 498-499.
 78. A. Pinner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1890**, *23*, 2919-2922.
 79. B. Therrien, *J. Organomet. Chem.*, **2011**, *696*, 637-651.
 80. E. J. Corey, M. Chaykovsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, *87*, 1345-1353.
 81. J. J. Wu, Y. X. Ye, Y. Y. Qiu, Z. P. Qiao, M. L. Cao, B. H. Ye, *Inorg. Chem.*, **2013**, *52*, 6450-6456.
 82. M. L. Cao, X.L. Zhang, W. Yin, *Chin. J. Inorg. Chem.*, **2011**, 1635.
-

83. E. Murguly, T. B. Norsten, N. Branda, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1999**, 2789-2794.
84. H. K. Reimschuessel, N. T. McDevitt, *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, 82, 3756-3762.
85. C. Shao, M. Grüne, M. Stolte, F. Würthner, *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18, 13665-13677.
86. J. McMurtrie, I. Dance, *CrystEngComm*, **2010**, 12, 2700-2710.
87. G. Gilli, V. Bertolasi, P. Gilli, *Cryst. Growth Des.*, **2013**, 13, 3308-3320.
88. S. Masiero, F. Fini, G. Gottarelli, G. Piero Spada, *J. Chem. Res., Synop.*, **1998**, 634-635.
89. P. R. Andres, R. Lunkwitz, G. R. Pabst, K. Böhn, D. Wouters, S. Schmatloch, U. S. Schubert, *Eur. J. Org. Chem.*, **2003**, 2003, 3769-3776.
90. A. Suzuki, *Chem. Commun.*, **2005**, 38, 4759-4763.
91. C. Amatore, A. Jutand, G. Le Duc, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 1379-1382.
92. S. W. Wright, D. L. Hageman, L. D. McClure, *J. Org. Chem.*, **1994**, 59, 6095-6097.
93. P. Renaud, E. Lacôte, L. Quaranta, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, 2123-2126.
94. Y. Satoru, A. Shusuke, T. Tekeshi, S. Masaru, JP Patent, 2007223928, **2007**.
95. E. C. Constable, N. Hostettler, C. E. Housecroft, P. Kopecky, M. Neuburger, J. A. Zampese, *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 2890-2897.
96. G. R. Newkome, P. Wang, C. N. Moorefield, T. J. Cho, P. P. Mohapatra, S. Li, S.-H. Hwang, O. Lukoyanova, L. Echevoyen, J. A. Palagallo, V. Iancu, S.-W. Hla, *Science*, **2006**, 312, 1782-1785.
97. J. Bunzen, J. Iwasa, P. Bonakdarzadeh, E. Numata, K. Rissanen, S. Sato, M. Fujita, *Angew. Chem.*, **2012**, 124, 3215-3217.
98. J. Svoboda, P. Štenclová, F. Uhlík, J. Zedník, J. Vohlídal, *Tetrahedron*, **2011**, 67, 75-79.
99. K. J. Hoffmann, P. H. J. Carlsen, *Synth. Commun.*, **1999**, 29, 1607-1610.
100. M. Geist, D. Chartrand, M. Cibian, F. Zieschang, G. S. Hanan, D. G. Kurth, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, submitted.
101. R. Siebert, Y. Tian, R. Camacho, A. Winter, A. Wild, A. Krieg, U. S. Schubert, J. Popp, I. G. Scheblykin, B. Dietzek, *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, 16041-16050.
102. M. Yang, D. Xu, W. Xi, L. Wang, J. Zheng, J. Huang, J. Zhang, H. Zhou, J. Wu, Y. Tian, *J. Org. Chem.*, **2013**, 78, 10344-10359.

-
103. P. Garcia, J. M. Pernaut, P. Hapiot, V. Wintgens, P. Valat, F. Garnier, D. Delabouglise, *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*, 513-516.
 104. C. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3885-3896.
 105. R. Siebert, A. Winter, M. Schmitt, J. Popp, U. S. Schubert, B. Dietzek, *Macromol. Rapid Commun.*, **2012**, *33*, 481-497.
 106. S. Schmatloch, A. M. J. van den Berg, M. W. M. Fijten, U. S. Schubert, *Macromol. Rapid Commun.*, **2004**, *25*, 321-325.
 107. L. Helm, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, **2006**, *49*, 45-64.
 108. S. Fery-Forgues und D. Lavabre, *J. Chem. Educ.*, **1999**, *76*, 1260.
 109. G. A. Reynolds und K. H. Drexhage, *Opt. Commun.*, **1975**, *13*, 222-225.
 110. T. Hao, *Adv. Mater.*, **2001**, *13*, 1847-1857.
 111. Z. Lou, R. D. Ervin., F. E. Filisko, C. B. Winkler, US Patent, 5992582, **1999**.
 112. A. Inoue, Y. Ide, S. Maniwa, H. Yamada und H. Oda, *MRS Bull.*, **1998**, *23*, 43-49.
 113. T. Hao, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2002**, *97*, 1-35.
 114. M. S. Cho, H. J. Choi, I. J. Chin, W. S. Ahn, *Microporous Mesoporous Mater.*, **1999**, *32*, 233-239.
 115. H. J. Choi, M. S. Cho, K.-K. Kang, W. S. Ahn, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2000**, *39*, 19-24.
 116. K. P. S. Parmar, Y. Meheust, B. Schjelderupsen, J. O. Fossum, *Langmuir*, **2008**, *24*, 1814-1822.
 117. Z. Rozynek, T. Zacher, M. Janek, M. Čaplovičová, J. O. Fossum, *Appl. Clay Sci.*, **2013**, *77-78*, 1-9.
 118. W. Winslow, US Patent, 2417850, **1947**.
 119. D. L. Klass, T. W. Martinek, *J. Appl. Phys.*, **1967**, *38*, 67-74.
 120. J. E. Stangroom, *Phys. Technol.*, **1983**, *14*, 290.
 121. E. Ivers-Tiffée, W. von Münch, *Werkstoffe der Elektrotechnik*, B. G. Teubner, Stuttgart, **2004**.
 122. H. Schaumburg, *Keramik*, B. G. Teubner, Stuttgart, **1994**.
 123. T. Hao, A. Kawai, F. Ikazaki, *Langmuir*, **1998**, *14*, 1256-1262.
 124. M. Parthasarathy, D. J. Klingenberg, *Mater. Sci. Eng., R*, **1996**, *17*, 57-103.
-

125. T. Hao, A. Kawai and F. Ikazaki, *Langmuir*, **2000**, *16*, 3058-3066.
126. P. Sheng and W. Wen, *Solid State Commun.*, **2010**, *150*, 1023-1039.
127. W. Wen, X. Huang, S. Yang, K. Lu , P. Sheng, *Nat. Mater.*, **2003**, *2*, 727-730.
128. J. Liu, G. Sun, W. Wen, X. Wang, R. Shen und K. Lu, *Int. J. Mod. Phys. B*, **2007**, *21*, 4798-4805.
129. P. Sheng , W. Wen, *Annu. Rev. Fluid Mech.*, **2012**, *44*, 143-174.
130. H. J. Choi , M. S. Jhon, *Soft Matter*, **2009**, *5*, 1562-1567.
131. F. Fei Fang, H. Jin Choi, J. Joo, *J. Nanosci. Nanotech.*, **2008**, *8*, 1559-1581.
132. A. Krztoń-Maziopa, M. Ciszewska, J. Płocharski, *Electrochim. Acta*, **2005**, *50*, 3838-3842.
133. J. Yin, X. Xia, L. Xiang, X. Zhao, *Carbon*, **2010**, *48*, 2958-2967.
134. Y. Cheng, K. Wu, F. Liu, J. Guo, X. Liu, G. Xu , P. Cui, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2010**, *2*, 621-625.
135. R. C. Kanu, M. T. Shaw, *J. Rheol.*, **1998**, *42*, 657-670.
136. W. Bao, X. F. Wu, J. G. Cao, L. W. Zhou, Y. Gao, J. P. Huang, Z. J. Yang, N. Ren , Y. Tang, *J. Phys. Conf. Ser.*, **2009**, *149*, 012001.
137. Y. D. Liu, F. F. Fang, H. J. Choi, *Langmuir*, **2010**, *26*, 12849-12854.
138. J. Yin, X. Zhao, X. Xia, L. Xiang, Y. Qiao, *Polymer*, **2008**, *49*, 4413-4419.
139. Y. D. Liu, J. Kim, W.-S. Ahn, H. J. Choi, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 5635-5637.
140. T. G. Mezger, *Das Rheologiehandbuch*, Vincentz Network GmbH, **2010**.
141. J. Uebe, H. Böse, DE Patent, 102009048825 A1, **2009**.
142. D. M. Moore , R. C. Reynolds, *X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*, Oxford Univ. Press, Oxford [u. a.], **1997**.
143. M. Kawasumi, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2004**, *42*, 819-824.
144. W. M. Kulicke, *Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen*, Hüthig & Wepf Verlag Basel, Heidelberg, New York, **1986**.
145. U. Hofmann, *Angew. Chem.*, **1968**, *80*, 736-747.
146. J. Breu, W. Seidl, A. Stoll, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2003**, *629*, 503-515.
147. C.-H. Zhou, Z.-F. Shen, L.-H. Liu, S.-M. Liu, *J. Mater. Chem.*, **2011**, *21*, 15132-15153.

-
148. S. Sinha Ray, M. Okamoto, *Prog. Polym. Sci.*, **2003**, 28, 1539-1641.
149. J. Alemán et al., *Pure Appl. Chem.*, **2007**, 79, 1801-1829.
150. S. Yoshimoto, *Macromol. Rapid Commun.*, **2005**, 26, 857-861.
151. R. A. Vaia , E. P. Giannelis, *Macromolecules*, **1997**, 30, 7990-7999.
152. V. Mittal, *Materials*, **2009**, 2, 992-1057.
153. G. Tanaka, L. A. Goettler, *Polymer*, **2002**, 43, 541-553.
154. M. Bora, J. N. Ganguli, D. K. Dutta, *Thermochim. Acta*, **2000**, 346, 169-175.
155. M. Yagi , K. Narita, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 8084-8085.
156. D. Akcakayiran, D. G. Kurth, S. Röhrs, G. Rupprechter , G. H. Findenegg, *Langmuir*, **2005**, 21, 7501-7506.
157. G. M. do Nascimento, V. R. L. Constantino, R. Landers , M. L. A. Temperini, *Macromolecules*, **2004**, 37, 9373-9385.
158. J. Madejová, *Vib. Spectrosc.*, **2003**, 31, 1-10.
159. T. J. Strathmann , S. C. B. Myneni, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2004**, 68, 3441-3458.
160. A. Sarkar , S. Chakravorti, *Spectrosc. Lett.*, **1994**, 27, 305-321.
161. A. Leszczyńska, J. Njuguna, K. Pielichowski, J. R. Banerjee, *Thermochim. Acta*, **2007**, 453, 75-96.
162. A. Leszczyńska, J. Njuguna, K. Pielichowski, J. R. Banerjee, *Thermochim. Acta*, **2007**, 454, 1-22.
163. M. F. Geist, K. Boussois, A. Smith, C. S. Peyratout, D. G. Kurth, *Langmuir*, **2013**, 29, 1743-1747.
164. N. Dharmaraj, P. Prabu, S. Nagarajan, C. H. Kim, J. H. Park, H. Y. Kim, *Mater. Sci. Eng., B*, **2006**, 128, 111-114.
165. BYK Additives & Instruments. Datenblatt Cloisite 116, Wesel, Deutschland, **2013**
166. C. Takahashi, T. Shirai, Y. Hayashi , M. Fuji, *Solid State Ionics*, **2013**, 241, 53-61.
167. J. Breu, W. Seidl, J. Senker, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2004**, 630, 80-90.
168. M. Selecı, D. Ag, E. E. Yalcinkaya, D. O. Demirkol, C. Guler, S. Timur, *RSC Advances*, **2012**, 2, 2112-2118.
169. A. V. Delgado, F. Gonzáles-Caballero, R. J. Hunter, L. K. Koopal, J. Lyklema, *Pure Appl. Chem.*, **2005**, 77, 1753-1805.
-

170. R. S. Hsu, W. H. Chang, J. J. Lin, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2010**, 2, 1349-1354.
171. O. P. Mehra, M. L. Jackson, *Clays Clay Miner.*, **1958**, 7, 317-327.
172. M. H. Bradbury, B. Baeyens, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2005**, 69, 875-892.
173. W. Pfingsten, M. Bradbury, B. Baeyens, *Appl. Geochem.*, **2011**, 26, 1414-1422.
174. Y. D. Liu, H. J. Choi, *Soft Matter*, **2012**, 8, 11961-11978.
175. M. Parthasarathy, D. J. Klingenberg, *J. Non-Newton. Fluid*, **1999**, 81, 83-104.
176. D. Kieser, D. Adams, H. U. Hensgen, DE Patent, 102012004586 A1, **2013**.
177. P. Hiamtup, A. Sirivat, A. Jamieson, *J. Mater. Sci.*, **2010**, 45, 1972-1976.
178. J. C. Hill, T. H. V. Steenkiste, *J. Appl. Phys.*, **1991**, 70, 1207-1211.
179. Y. Sun, M. Thomas, J. Masounave, *Smart Mater. Struct.*, **2009**, 18, 024004.
180. H. Block, J. P. Kelly, A. Qin, T. Watson, *Langmuir*, **1990**, 6, 6-14.
181. K. Di, Y. Zhu, X. Yang, C. Li, *Colloids Surf. A*, **2006**, 280, 71-75.
182. R. Kallweit, Dissertation, Universität Würzburg, Würzburg, **2008**.
183. B. J. Park, J. H. Sung, I. S. Lee, H. J. Choi, *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, 414, 525-526.
184. F. Ikazaki, A. Kawai, K. Uchida, T. Kawakami, K. Edamura, K. Sakurai, H. Anzai, Y. Asako, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **1998**, 31, 336.
185. X. Zhao, J. Yin, H. Tang, *Electrorheological material and device design and preparation*, Nova Science Publ., New York, **2008**.
186. T. Hao, Y. Xu, *J. Colloid Interface Sci.*, **1996**, 181, 581-588.